

**Über die Reaktion zwischen Ammoniak und
Distickstoffoxyd an Platinlegierungen**

Fritz Kalhammer

1957.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554015_0020

Über die Reaktion zwischen Ammoniak und Distickstoffoxyd
an Platinlegierungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Fritz Kalhammer

aus

Bihlerdorf Bayern

April 1957

Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: **31. JULI 1957**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1954 bis Dezember 1956
im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab,

möchte ich für sein stets gezeigtes Interesse am Fortgang der Arbeit und für
seine Ratschläge bei der Überwindung von experimentellen und theoretischen
Schwierigkeiten herzlich danken.



INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
<u>I. EINLEITUNG</u>	1
a) Vorbemerkung	1
b) Problemstellung	2
<u>II. APPARATUR UND MESSMETHODIK</u>	4
a) Wahl der Messmethode	4
b) Apparatur	5
c) Temperaturmessung; Eichung der Katalysatoren	8
d) Reaktionsgase	11
e) Versuchsdurchführung	11
f) Prüfung der Reaktion	14
g) Gasanalysen	15
h) Diskussion der Messfehler	16
<u>III. KATALYSATOREN</u>	18
a) Bezugsquelle der Katalysatoren	18
b) Eigenschaften von Platin-Gold-Legierungen	19
<u>IV. ERGEBNISSE</u>	22
a) Allgemeine Bemerkungen	22
b) Auswertung der Versuche	24
c) Ergebnisse an 80Pt/20Ir	25
d) Ergebnisse an Au	31
e) Ergebnisse an 20Pt/80Au	32
f) Ergebnisse an 95Pt/5Au	38
g) Ergebnisse an Pt	41
<u>V. DISKUSSION DER ERGEBNISSE</u>	43
a) Allgemeine Bemerkungen	43
b) Mechanismus für Pt und 80 Pt/20Ir	44
c) Mechanismus für 20Pt/80Au und 95Pt/5Au	53
d) Abschliessende Bemerkungen	59
<u>VI. ZUSAMMENFASSUNG</u>	61
<u>VII. LITERATURVERZEICHNIS</u>	63

I. EINLEITUNG

a) Vorbemerkung

Schon FARADAY stellte fest, daß bei der heterogenen Gaskatalyse die Gas-schicht an der Phasengrenzfläche Gas-Festkörper Ort der chemischen Reaktion ist. Die Adsorption wenigstens eines Reaktionspartners ist also eine notwendige Vorbedingung für die katalytische Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die ersten konkreten Annahmen über das Adsorptionsverhalten von Gasen bei katalytisch wirksamer Adsorption stammen von LANGMUIR (Lit. 1). LANGMUIR postulierte eine Adsorptionssättigung bei unimolekularer Bedeckung der Oberfläche und konnte aus dieser Annahme unter Benutzung der Massenwirkung erstmals kinetische Gesetze für heterogene Reaktionen ableiten.

In der Folgezeit stand die Ermittlung der Kinetik von heterogenen Reaktionen im Mittelpunkt der Katalyseforschung; in zahlreichen Arbeiten (Lit. 2) wurden die verschiedenen theoretisch geforderten Möglichkeiten des Adsorptionsverhaltens experimentell bestätigt.

Die moderne Katalyseforschung geht über die formale kinetische Beschreibung des Reaktionsgeschehens hinaus und studiert die Ursachen der katalytischen Wirkung von Festkörpern.

DÖBEREINER hatte ursprünglich die erhöhte Dichte der Reaktionspartner an der Phasengrenzfläche für die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich gemacht. Die häufig beobachtete selektive Wirkung von Katalysatoren zeigte aber, daß die Oberflächen von Festkörpern einen ganz spezifischen Einfluss auf die Stabilität der adsorbierten Moleküle ausüben. Ein Mass für diesen Einfluss ist die Aktivierungsenergie einer Reaktion, dh. die Energie, die den adsorbierten Molekülen mindestens zugeführt werden muss, um eine Reaktion herbeizuführen. In praktisch allen Fällen lässt sich die katalytische Wirkung eines Festkörpers darauf zurückführen, dass die Aktivierungsenergie für die Reaktion an seiner Oberfläche niedriger ist als die Aktivierungsenergie der entsprechenden Homogenreaktion.

Eine wesentliche Beeinflussung der Stabilität der reagierenden Moleküle und damit der Aktivierungsenergie ist nur durch eine starke Wechselwirkung zwischen Katalysator und adsorbierten Molekülen möglich (Lit. 3); die Bindung Katalysator-Substrat hat deshalb bei der katalytisch wirksamen Adsorption den Charakter einer chemischen Bindung. Diese Ansicht wurde schon von LANGMUIR vertreten und durch die von ihm (Lit. 4) und anderen Autoren (Lit. 5) gefundene Adsorptionssättigung bei unimolekularer Bedeckung der Oberfläche experimentell bestätigt.

Nachdem die Wechselwirkung zwischen Katalysator und Substrat, entsprechend einer chemischen Bindung, im wesentlichen eine elektronische ist, konzentrieren sich heute die Bemühungen darauf, den Einfluss der elektronischen Struktur von Katalysatoren auf die Kinetik und Aktivierungsenergie von heterogenen Reaktionen zu studieren.

Eine auch nur näherungsweise theoretische Lösung dieses quantenmechanischen Wechselwirkungsproblems ist noch nicht gelungen. Es kommt also im Augenblick darauf an, zur Deutung der experimentellen Ergebnisse möglichst einfache Modellvorstellungen für die Wechselwirkung zu entwickeln. Dies ist in dem Modell eines Elektronenüberganges Katalysator-Substrat weitgehend erreicht worden. (Siehe aber S. 44).

So gelang es SCHWAB (Lit. 6, 7), die bei der Dehydrierung von Ameisensäure an HUME-ROTHERY -Legierungen gefundenen Zusammenhänge zwischen der Elektronenkonzentration der metallischen Phasen und der Aktivierungsenergie der Reaktion mit Hilfe dieses Modells zu deuten.

COUPER und ELEY (Lit. 8) fanden bei der Parawasserstoffumwandlung an Palladium-Gold-Legierungen zwischen der Aktivierungsenergie der Umwandlung und dem Auffüllungszustand des d-Energiebandes der Legierungselektronen einen eindeutigen Zusammenhang, der damit erklärt werden kann, dass ein Donatorschritt die Geschwindigkeit der Umwandlung bestimmt.

Auch die Ergebnisse der Arbeit von DOWDEN und REYNOLDS (Lit. 9) über Dehydrierungsreaktionen an Nickel-Kupfer-Legierungen bestätigten die — nach dem Modell zu erwartende — ausschlaggebende Bedeutung des Besetzungszustandes der Energiebänder für die katalytische Wirksamkeit von Festkörpern.

In den letzten Jahren wurden die systematischen Untersuchungen auch auf Halbleiter ausgedehnt. In den Arbeiten von HAUFFE, GLANG und ENGELL (Lit. 10) und von SCHWAB und BLOCK (Lit. 11) wurde von der Möglichkeit Gebrauch gemacht, die Elektronenstruktur von Halbleitern durch Dotierung der Proben mit geringen Mengen anderswertiger Ionen schrittweise zu verändern. Die Ergebnisse zeigten, dass die Modellvorstellung vom Elektronenübergang als Ursache der Substrataktivierung auch bei der Halbleiterkatalyse eine befriedigende Deutung der experimentellen Befunde ermöglicht.

b) Problemstellung

Um die schon bestehenden Vorstellungen prüfen und gegebenenfalls verfeinern zu können, ist es zweckmässig, möglichst einfache Reaktionen an Katalysatoren von möglichst genau bekannter elektronischer Struktur zu studieren. Dies ist die Tendenz der meisten neueren Arbeiten. Daneben ist es aber auch

interessant, kompliziertere Reaktionen an einfach aufgebauten Katalysatoren zu untersuchen. Während nämlich die Analyse des Reaktionsgeschehens früher bei einer formalen kinetischen Beschreibung stehen bleiben musste und aus dem Adsorptionsverhalten der Gase noch kein eindeutiger Schluss auf den Mechanismus der untersuchten Reaktionen möglich war, liefern heute die modernen Vorstellungen zusätzliche Kriterien für die Annehmbarkeit von Mechanismen, die mit der beobachteten Kinetik verträglich sind.

Bei diesem Vorgehen wird also das Elektronenaustausch-Modell neben den kinetischen Ergebnissen dazu benutzt, den Reaktionsmechanismus zu ermitteln. Gelingt es auf diese Weise, zu den experimentellen Beobachtungen einen eindeutigen und widerspruchsfreien Mechanismus zu finden, so kann darin eine weitere Bestätigung der Brauchbarkeit des Modells erblickt werden.

In diesem Sinne wählten wir zum Gegenstand dieser Arbeit die Untersuchung der katalytischen Reaktion zwischen Ammoniak und Stickoxydul.

Bei der Wahl der Katalysatoren waren zwei Gesichtspunkte für uns massgebend: Einmal hatten wir vor, den Einfluss des Besetzungszustandes der Energiebänder auf die katalytische Wirksamkeit der Kontakte zu studieren; zum anderen empfahl sich die Verwendung von Edelmetallen, um eventuellen Oxydierungs- und Nitrierungserscheinungen zu entgehen. Wir entschieden uns deshalb für die Benutzung von Platin-Gold-Legierungen. Im System Platin-Gold bleibt der kubisch-flächenzentrierte Gittertyp bei allen Mischungsverhältnissen der Komponenten erhalten. Dagegen ändert sich der Besetzungszustand des d-Bandes der Legierungen in dem Masse, in dem zu dem „d-Lücken“ enthaltenden Platin das diamagnetische Gold zulegiert wird.

Über die Reaktion zwischen NH_3 und N_2O liegen bisher nur spärliche Angaben vor (Lit. 12). Die homogene Gasteaktion konnte von BISCHOF (Lit. 13) nur durch Funkenzündung ausgelöst werden; sie verläuft in diesem Fall als heftige Explosion.

Die ersten Angaben über eine katalytische Reaktion zwischen NH_3 und N_2O stammen von BAXTER und HICKEY (Lit. 14). Die Autoren benutzen diese Reaktion, um möglichst reinen Stickstoff herzustellen (!) und konnten an Kupfergaze und an Platinasbest nahezu völligen Umsatz nach



erzielen.

ANDRUSSOW (Lit. 15) untersuchte die Reaktion im strömenden System an Platin-Netzen, da sie für den Verlust an gebundenem Stickstoff bei der Ammoniakoxydation verantwortlich sein soll. Als Temperatur für den Beginn

einer messbaren Reaktion zwischen NH_3 und N_2O gibt ANDRUSSOW 380°C an.

Weitere Angaben über die Eigenschaften der katalysierten Reaktion konnten wir weder aus dem Handbuch der anorganischen Chemie von GMELIN (bis 1936) noch aus dem Chemischen Zentralblatt (von 1936 bis 1956) entnehmen.

II. APPARATUR UND MESSMETHODIK

a) Wahl der Messmethode

Nach den in der Einleitung entwickelten Vorstellungen vom Ziel dieser Arbeit musste unsere Hauptaufgabe darin bestehen, an den einzelnen Katalysatoren die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Drucken der beiden Reaktionspartner zu untersuchen. Die apparativ einfache Strömungsmethode kam also für unsere Zwecke nicht in Frage, da sie für die Ermittlung der Konzentrationskinetik zu mühsam ist. Nun verläuft die homogene Gasreaktion zwischen Ammoniak und Stickoxydul nach der Bruttoformel



und in den Vorversuchen stellten wir fest, dass auch die heterogene Reaktion dieser beiden Gase am Kontakt nicht raumbeständig ist, sondern unter Zunahme der Molzahl abläuft. Damit war die Voraussetzung gegeben, den Fortgang der Reaktion durch die Beobachtung der mit ihrem Ablauf verbundenen Druckänderung zu verfolgen und eine der für die Messung von heterogenen Gasreaktionen bereits klassisch gewordenen Methoden zu benutzen.

Für die Durchführung der vorliegenden Arbeit erschien uns eine statische Anordnung am geeignetsten, weil sich hier die Vorteile von geformten Kontakten voll ausnützen lassen:

- 1) Die bei uns in Form von 0.1 mm starken Drähten vorliegenden Katalysatoren können in der statischen Apparatur bei beliebig hohen Temperaturen in situ ausgeheizt und getempert werden. Dies ist gerade bei Verwendung von Legierungen als Katalysatoren ein grosser Vorteil.
- 2) Bei unserer statischen Anordnung wird der Messdraht durch die Stromwärme direkt geheizt. Die Temperatur im Gasraum bleibt dadurch so niedrig, dass Homogenreaktionen praktisch ausgeschlossen sind.
- 3) Wegen der geringen Wärmekapazität des dünnen Katalysatordrahtes ist es möglich, schon wenige Minuten nach Einschalten des Heizstroms stationäre Temperaturverhältnisse im Reaktionsgefäß zu erreichen. Die Reaktion kann

also fast von Beginn an messend verfolgt werden. Das war besonders wichtig, da aus später noch genauer zu besprechenden Gründen die Messungen stets auf den Anfang der Reaktion beschränkt bleiben mussten.

- 4) Die geringe Trägheit des Systems gegenüber Änderungen der Reaktionstemperatur erwies sich später noch in einer anderen Hinsicht als grosser Vorteil. Bei den Versuchen mit Pt-Katalysatoren und in geringerem Masse auch bei Verwendung von 80Pt/20Ir-Kontakten bestand stets die Gefahr, dass die Kontakte durch die frei werdende Reaktionswärme heissgeblasen wurden. Nur weil Messung und Änderung der Drahttemperatur bei der verwendeten Anordnung praktisch trägheitslos verlaufen, gelang es auch dann noch, die Temperatur auszuregeln und annähernd stationäre Verhältnisse aufrecht zu erhalten.

Diese vier Punkte waren ausschlaggebend dafür, die statische Anordnung zu wählen und im weiteren Verlauf der Versuche auch beizubehalten, obwohl die Messmethode für uns auch zwei beträchtliche Nachteile hatte. Die Nachteile ergaben sich aus der Eigenart der Reaktion und der verwendeten Legierungen; sie sollen deshalb erst an Ort und Stelle diskutiert werden.

Gelegentlich werden Bedenken gegen die Zuverlässigkeit statischer Messungen erhoben, da bei ungünstigen Abmessungen des Reaktionsgefässes die Geschwindigkeit der chemischen Oberflächenreaktion durch Transportvorgänge der Messung entzogen werden kann. Wie aber SCHWAB und DRIKOS (Lit. 16) durch eine Absolutberechnung zeigen konnten, haben bei normal dimensionierten statischen Apparaturen und mit der Uhr messbaren Reaktionsgeschwindigkeiten Transportvorgänge keinen merklichen Einfluss auf die eigentliche Reaktionsgeschwindigkeit, weil die bei höheren Drucken (~ 1 Atm) infolge einer Diffusionsverzögerung auftretenden Konzentrationsdifferenzen durch die Konvektion rasch ausgeglichen werden. Dies gilt um so mehr für die geringen Reaktionsgeschwindigkeiten ($\sim 0.05 - 0.5$ mm Hg/Minuten) und Umsätze ($\sim 5 - 10\%$) bei unseren Versuchen.

Durch die Grösse der von uns gemessenen Temperaturkoeffizienten (~ 10 bis 40 kcal/mol) wird auch experimentell bestätigt, dass die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion zur Messung gelangte, denn für die Transportvorgänge sind wesentlich kleinere Temperaturkoeffizienten zu erwarten.

b) Apparatur

Den grundsätzlichen Aufbau der verwendeten statischen Apparatur, wie sie in ähnlicher Form schon seit 1926 von SCHWAB und Mitarbeitern, zuletzt von NOLLER (Lit. 17), für die Untersuchung heterogener Gasreaktionen benutzt worden ist, zeigt Abb. 1.

Das Pumpaggregat besteht aus Ölpumpe (VP), Quecksilber-Dampfstrahlpumpe (QP), Vorvakuumkolben (VVK) und den Kühlfallen (KF₁, KF₂). Es unterscheidet sich von den üblichen Anlagen nur durch eine zusätzliche Vakuumleitung über einen Hahn (H₁), durch die die kondensierbaren Reaktionsgase unter Umgehung der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Fallen direkt mit der Vorvakuumpumpe abgepumpt werden konnten. Mit diesem Aggregat liess sich die gesamte Apparatur bis auf weniger als 10^{-3} mm Hg evakuieren. Das erreichte Vakuum wurde mit einem Vakuskop nach GAEDE geprüft.

Zur Speicherung von NH₃, N₂O und den in Zusatzversuchen verwendeten Gasen dienten die Gaskolben (GK). Im 30 Ltr. fassenden Mischkolben (MK) wurde ein aus NH₃ und N₂O bestehendes Reaktionsgemisch aufbewahrt, das zur Messung der Temperaturkoeffizienten bestimmt und immer für ca. 50 Versuche ausreichend war.

Die Kühlfallen KF₃, KF₄ und KF₅ wurden zur Reinigung der kondensierbaren Reaktionsgase durch fraktionierte Hochvakuumdestillation benutzt. Mit V ist ein Ventil zum Einlass des zweiten und der folgenden Gase in das Reaktionsgefäss bezeichnet. Es bestand einfach aus einer in ein Glasrohr eingeschmolzenen Glasfritte der Porenweite G₄, die mit Quecksilber überschichtet war. Damit war ein Gasdurchlass nur in der gewünschten Richtung möglich, weil Hg selbst unter einem Überdruck von 1 Atm. noch nicht durch G₄-Fritten hindurchtreten kann.

Die im Reaktionsgefäss befindlichen Gase enthielten wegen dieses Ventils und wegen der Hg-Füllung der Manometer stets eine Spur Hg-Dampf, die bereits genügte, die goldhaltigen Katalysatoren zu amalgamieren.

Um die Hg-Dämpfe von den Katalysatoren fernzuhalten, wurde deshalb das Ansatzrohr des Reaktionsgefässes mit einem Gemisch aus Goldfolie und Glaswolle gefüllt, das von Zeit zu Zeit erneuert wurde. Allerdings war es dann notwendig, die Pumpzeiten zu verdoppeln.

Der Gasdruck im Reaktionsgefäss wurde mit einem Quecksilber-Manometer gemessen. Mit Hilfe einer Skala aus Spiegelglas und einer verschiebbaren Lupe war es möglich, den Druck auf 0.1 mm Hg genau abzulesen.

Das eigentliche Reaktionsgefäss besteht aus zwei Teilen: aus einer 1 Ltr.-Flasche (Jenaer Glas), die mit einer Normalschliffhülse versehen ist, und aus einem darauf passenden Schliffkopf (Abb. 2, s. S. 8).

In den Gefässkopf münden drei Ansatzrohre. Eines davon ist die Vakuumleitung, die mit Manometer und Apparatur durch einen weiteren Normalschliff verbunden ist. Durch die beiden anderen Rohre sind 2 mm starke Kupferdrähte eingeführt.

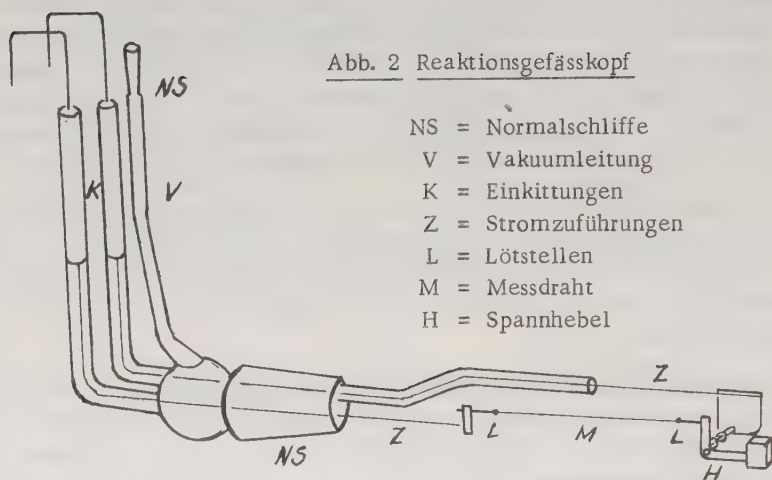


Abb. 2 Reaktionsgefäßkopf

- NS = Normalschliffe
- V = Vakuumleitung
- K = Einkittungen
- Z = Stromzuführungen
- L = Lötstellen
- M = Messdraht
- H = Spannhebel

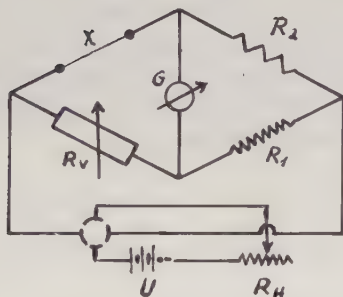
Diese Stromzuführungen sind mit Picein vakuumdicht eingekittet; ihre Enden sind amalgamiert und tauchen in Quecksilbernäpfchen. Eines der beiden Ansatzrohre ragt ca. 15 cm in das Gefäß hinein und dient so als Träger für die längere der beiden Stromzuführungen, an deren Enden der Katalysatordraht hart angelötet ist. Ein kleiner Hebel sorgt für konstante Spannung des Drahtes bei allen Messtemperaturen.

Das Reaktionsgefäß befand sich in einem Aquarium. Die Wassertemperatur dieses Thermostaten konnte durch Regelung der Zulaufgeschwindigkeit von kaltem Leitungswasser zwischen 12 - 13 °C gehalten werden. Während eines Versuches schwankte die Thermostatentemperatur höchstens um 0.1 °C.

c) Temperaturmessung; Eichung der Katalysatoren

Das geeignete Messprinzip für die Temperaturmessung bei Verwendung von drahtförmigen Katalysatoren ist die Verwendung der Proben selbst als Widerstandsthermometer. Die von uns dafür benutzte Anordnung ist erstmals von SCHWAB und NAICKER (Lit. 18) angegeben worden (Abb. 3, s. S. 9).

Abb. 3 Messbrücke



Brückenspannung: $U = 1-40 \text{ V}$
 Heizwiderstand: $R_H = 0-250 \Omega$
 Festwiderstand: $R_1 = 2000 \Omega$
 Festwiderstand: $R_2 = 6.25 \Omega$
 Stöpselrheostat: $R_V = 0.1-100\,000 \Omega$

X = Messdraht
 G = Galvanometer
 K = Kommutator

Danach ist der Messdraht gleichzeitig Katalysator, Heizung und Widerstandsthermometer. Dieses elegante Prinzip hat allerdings den Nachteil, dass nur solche Proben verwendet werden können, bei denen ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Widerstand und Temperatur besteht. Bei Legierungen, die Entmischungserscheinungen zeigen, ist dies nicht mehr der Fall. Daraus ergeben sich in der Wahl der Katalysatoren gewisse Einschränkungen, die sich aber erst bei den Platin-Gold-Legierungen auswirken, da nach GEIBEL (Lit. 19) Platin-Iridium-Legierungen für $\approx 80\%$ Pt unabhängig von der thermischen Vorgeschichte bei allen Temperaturen homogen sind.

Die Eichung der Messdrähte erfolgte nach zwei Verfahren:

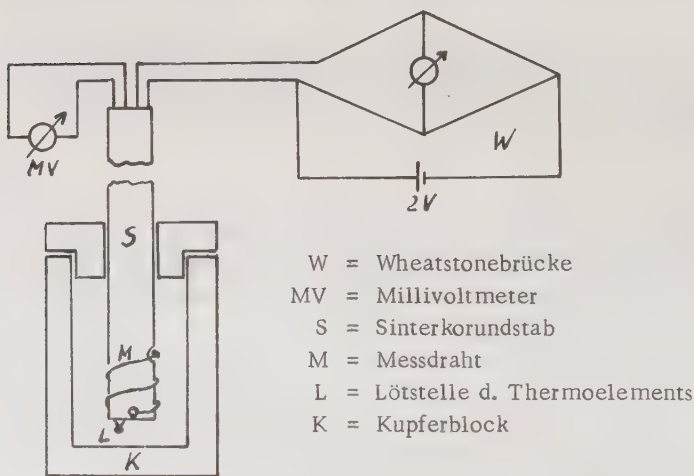
- 1) Pt und 80Pt/20Ir wurden, durch dünnwandige Glasröhrchen aus Jenaer Glas geschützt, in den Dampfraum über siedenden Flüssigkeiten gebracht. Verwendet wurden:

H_2O (Smp. 0°C , Sdp. 98.2°C), Anilin (Sdp. 184°C), Stearinsäure (Sdp. 370°C) und Schwefel (Sdp. 440°C). (Sämtliche Temperaturen gelten für $b = 715 \text{ mm Hg.}$)

Diese Eichung war für Pt und 80Pt/20Ir ausreichend, da hier die Reaktionstemperaturen zwischen 370 und 550°C lagen.

- 2) Bei den goldhaltigen Legierungen mussten wir mit Temperaturen von $670 - 950^{\circ}\text{C}$ arbeiten, um messbare Reaktionsgeschwindigkeiten zu erzielen. Da uns über die Eignung von Pt/Au-Legierungen als Widerstandsthermometer nichts bekannt war, wollten wir eine Extrapolation auf $300 - 400^{\circ}\text{C}$ höhere Temperaturen, wie sie das Eichverfahren nach 1) erfordert hätte, vermeiden. Die Eichung geschah deshalb bei diesen Messdrähten durch Vergleich der Widerstandsthermometer mit Thermoelementen in einem Ofen. In Abb. 4 ist die Eichanordnung skizziert.

Abb. 4 Eichanordnung



Auf das Ende eines Sinterkorundstabes war der zu eichende Messdraht aufgewickelt. Dicht dabei befand sich die Lötstelle eines Thermoelementes. Die Zu-
leitungen von Thermoelement und Widerstandsthermometer waren in die vier
Bohrungen des Stabes verlegt. Der Stab steckte in einem Kupferblock, der sich
in der Mitte eines bis 1000°C heizbaren Ofens befand. Die Temperatur des
Ofens war bis auf $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ausregelbar; sie wurde bei allen Eichpunkten so lange
konstant gehalten, bis sich Drahtwiderstand und Thermospannung nicht mehr
änderten.

Bei den Eichungen nach 1) und 2) verwendeten wir die auch bei den Messungen benutzte Wheatstone-Brücke, so dass eine genaue Kenntnis der Absolutwerte der Festwiderstände nicht erforderlich war.

Nach den Messungen wurden die Katalysatoren in situ mit der Schmelzperlen-Methode zurückgeeeicht. Im Rahmen der Genauigkeit dieser Methode konnten keine Veränderungen der Widerstands-Temperatur-Kurven festgestellt werden.

d) Reaktionsgase

In allen Fällen handelte es sich um möglichst reine Ausgangsgase:

NH_3 : Synthetisches Ammoniak (BASF Ludwigshafen)

N_2O : Stickoxydul „Hoechst“ (Farbwerke Hoechst)

O_2 : Medizinischer Sauerstoff (Linde)

N_2 : Vorgereinigter Stickstoff (Linde)

H_2 : Elektrolytischer Wasserstoff (Lechemie Gersthofen)

Sämtliche Gase wurden aus Stahlflaschen entnommen und durch Blasenähler (Bl), Manostaten (MS) und Trockentürme (Tr) in die Vakuumapparatur eingeleitet. Dort wurden NH_3 , N_2O und O_2 in den Kühlfallen KF_3 - KF_5 durch mehrmalige fraktionierte Destillation gereinigt, wobei grosse Anfangs- und Endfraktionen verworfen wurden.

Stickstoff und der nur einmal benutzte Wasserstoff wurden nur durch die mit flüssigem Stickstoff gekühlten Fallen geleitet. Zusatzversuche mit hochgereinigtem Stickstoff (von Herrn Marhenkel in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt) ergaben gegenüber den Versuchen mit Bombenstickstoff keine Unterschiede.

e) Versuchsdurchführung

Jeder Versuch begann mit einem 10 Minuten dauernden Auspumpen des Reaktionsgefäßes mittels der Vorvakuumpumpe unter Umgehung der Kühlfallen. Darauf wurde 30 Minuten mit der Hg-Pumpe evakuiert, bis ein Vakuum von ca. 10^{-3} mm Hg erreicht war. Meistens befand sich der Katalysator dabei auf Thermostatentemperatur ($11 - 13^\circ\text{C}$). Von Zeit zu Zeit wurden die Katalysatordrähte auch im Hochvakuum ausgeheizt, ohne dass dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich beeinflusst worden wäre.

Nun wurde der erste Reaktionspartner aus einem Gaskolben bei geschlossenem Hahn H_2 und geöffneten H_3 , H_4 und H_5 bis zum gewünschten Druck in das Reaktionsgefäß eingelassen. Dann wurde H_3 geschlossen, H_2 geöffnet und die Leitung erneut evakuiert. Anschliessend liessen wir den zweiten Reaktionspartner durch H_2 und das Hg-Ventil bis zum gewünschten Druck langsam einströmen, und zwar nicht aus einem Kolben, sondern aus der Kühlfalle KF_4 . In diese Falle war vorher der Tagesbedarf an Gas aus einem Kolben hineinkondensiert worden.

Nach Wegnehmen eines mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewar-Gefässes von KF_4 erreichte und überschritt das Gas sehr langsam den Druck des schon im Reaktionsgefäß befindlichen Gases. Dadurch war eine sehr feine Dosierung möglich. Die für Zusatzversuche benötigten permanenten Gase (O_2 , N_2 und H_2) wurden direkt aus den entsprechenden Kolben entnommen.

Zu Beginn der Versuche änderten wir beim Einlassen die Reihenfolge der Reaktionsgase ständig. Nachdem sich dabei manchmal unreproduzierbare Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit ergaben – vermutlich, weil mit dem Reaktionsbeginn nicht lange genug gewartet worden war – legten wir für alle folgenden Versuche die Reihenfolge beim Einlassen der Reaktionspartner dahingehend fest, dass in allen Fällen Stickoxydul als erstes Gas eingelassen wurde.

Nach Einlass des letzten Gases wurde noch 15 - 20 Minuten gewartet, dann der Druck abgelesen und der Widerstand des Messdrahtes bei der Thermostaten-temperatur mit einer Brückenspannung von 1 - 2 V gemessen. Dann wurde der von 0.1 - 100 000 Ω veränderliche Stöpselrheostat auf denjenigen Widerstandswert eingestellt, der für die gewünschte Reaktionstemperatur zur Abgleichung der Brücke nötig war. Der Strom wurde eingeschaltet und der Katalysator durch langsames Verkleinern der Vorschaltwiderstände in 2 - 3 Minuten bis zur gewünschten Temperatur aufgeheizt.

Der alsbald einsetzende regelmässige Reaktionsablauf erlaubte zusammen mit der Empfindlichkeit des als Nullinstrument benutzten Drehspulgalvanometers, die Katalysatortemperatur während der Reaktion auf weniger als $\pm 1^\circ C$ konstant zu halten. Der Fortgang der Reaktion liess sich mit dem Hg-Manometer verfolgen. Je nach Reaktionsgeschwindigkeit wurden in Abständen von 0.5 - 10 Minuten beide Menisken abgelesen.

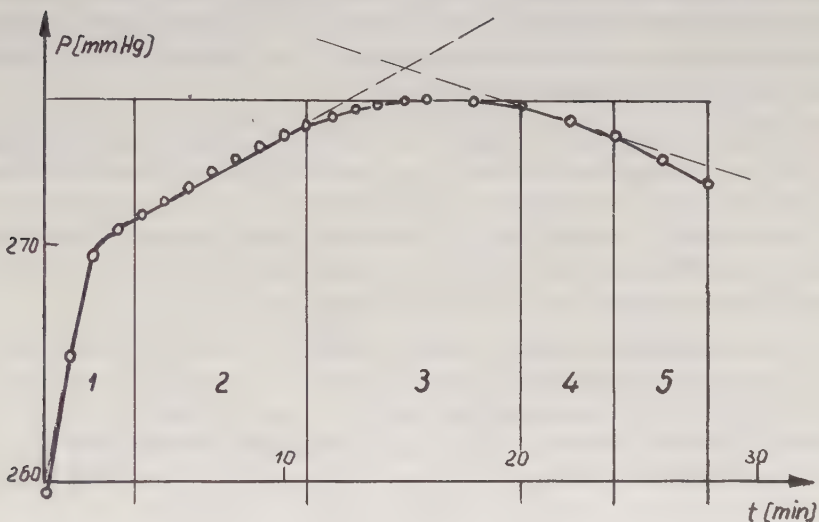
Abb. 5 zeigt einen Reaktionsablauf, wie er im wesentlichen bei allen verwendeten Katalysatoren für die Reaktion zwischen NH_3 und N_2O typisch war:

Danach lässt sich der Verlauf der Reaktion in fünf Abschnitte einteilen:

Abb. 5 Reaktionsablauf

Katalysator 95 Pt/5 Au

Versuch 44



- (1) Rascher Druckanstieg, in der Hauptsache bedingt durch die Erhöhung der mittleren Gastemperatur infolge der Aufheizung des Messdrahtes.
- (2) Stationäre Temperaturverhältnisse im Gasraum. Druckanstieg allein infolge der Molzahlzunahme während der Reaktion.
- (3) Der entstehende Wasserdampf weicht mit zunehmendem Druck immer mehr vom Zustand des idealen Gases ab.
- (4) Beginn der Kondensation des Wasserdampfes an den Gefäßswänden. Anfänglich linearer Druckabfall, da vom Sättigungsdruck des H_2O ab die Reaktion unter Abnahme des Gesamtdruckes verläuft.
- (5) Starke Druckabnahme, da sich NH_3 im gebildeten Wasser in merklichen Mengen löst. Der Versuch verläuft von hier ab unkontrollierbar, da jetzt der Ammoniakdruck nicht mehr bekannt ist.

Allein Abschnitt (2) ist geeignet zur Ermittlung der wahren Reaktionsgeschwindigkeit, da sich der lineare Teil von (4) nur über wenige Messpunkte erstreckt. Aus apparativen Gründen lagen die Anfangsdrücke zwischen 10 und 600 mm Hg. Nach der später weitgehend bestätigten Bruttoformel erfolgt schon bei ca. 7 mm Hg Umsatz die H_2O -Kondensation und wegen des zunehmend unidealen Verhaltens des Wasserdampfes können die Versuche nur bis ca. 4 - 5 mm

Änderung des Gesamtdruckes ausgewertet werden. Daraus folgt, dass schon Versuche mit mehr als 5 mm NH₃ (im Überschuss) und mehr als 7.5 mm N₂O (im Überschuss) nicht mehr bis zum Ende der Reaktion ausgewertet werden können, obwohl die Reaktion aus thermodynamischen Gründen praktisch bis zum völligen Verbrauch des Überschussgases verläuft.

Versuche, das gebildete Wasser aus dem Gasraum zu entfernen, waren wenig erfolgreich; Ausfrieren erwies sich wegen des verhältnismässig hohen Siedepunktes von Ammoniak als ungeeignet, und an festen Trockenmitteln wurde NH₃ sehr stark adsorbiert, so dass der NH₃-Druck nicht mehr bestimmbar war. Ausserdem wollten wir den häufig festgestellten Einfluss von Trockenmitteln auf die Kinetik von Gasreaktionen (zB. Lit. 20) unbedingt ausschalten.

Wir beschränkten uns bei den Messungen deshalb stets auf den Anfang der Reaktion. Die kinetische Analyse geschieht dann durch Messung der Anfangsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Drucken von beiden Reaktionspartnern. Allerdings ist dieses Verfahren wegen der grossen Anzahl der dafür benötigten Versuche ziemlich zeitraubend.

f) Prüfung der Reaktion

Das Endziel der kinetischen Analyse, die Aufklärung des Reaktionsmechanismus, erfordert die Kenntnis der Bruttoformel der untersuchten Reaktion.

Wie schon erwähnt, war auch für die katalysierte Reaktion die Gültigkeit der Bruttoformel für die Homogenreaktion

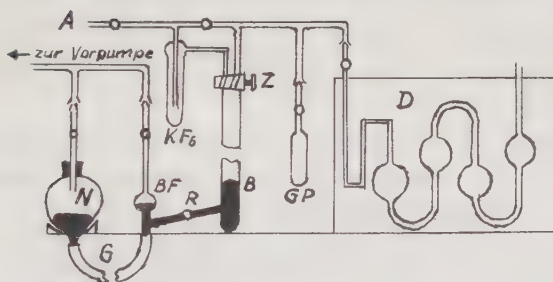


vermutet worden. Die Richtigkeit dieser Vermutung bestätigen die folgenden Beobachtungen:

- 1) Der qualitative Reaktionsablauf, bestehend aus Druckanstieg, sichtbarer Kondensation des H₂O und nachfolgender Druckabnahme.
- 2) Die etwa beim theoretisch berechenbaren Umsatz von ca. 7 mm Hg erfolgende Kondensation.
- 3) Die Übereinstimmung des Verhältnisses der gemessenen Geschwindigkeiten von Druckanstieg (Abschnitt (2) der Abb. 5) und Druckabnahme (Abschn. (4) der Abb. 5) mit dem aus der Bruttoformel berechneten Geschwindigkeitsverhältnis; experimentell ergab sich $v_{\text{Zu}}/v_{\text{ab}} = 2$. Theoretisch gilt für die Druckzunahme in der Zeiteinheit $p_{\text{Zu}} \sim 2$; $p_{\text{ab}} \sim 1$, also $v_{\text{Zu}}/v_{\text{ab}} = 2$.

Natürlich lassen sich geringe Abweichungen von der Bruttoformel der homogenen Reaktion auf diese Weise nicht erkennen. Im Verlauf der Messungen zeigte die Reaktion an den goldhaltigen Katalysatoren ein Verhalten, das (aus Vergiftungserscheinungen) auf eine sich ändernde Zusammensetzung des Reaktionsproduktes schliessen liess. Um das Verhalten der Reaktion in diesen Fällen zu studieren, wurde noch eine einfache gasanalytische Apparatur erstellt. Die verwendete Anordnung ist in Abb. 6 gezeigt.

Abb. 6 Analysenapparatur



- | | |
|-----------------------------|-----------------------|
| A = Anschluss zur Apparatur | R = Rillenhahn für Hg |
| Z = Zweiwegehahn | B = Gasbürette |
| D = Doppelpipette | GP = Gaspipette |
| N = Niveaugefäss für Hg | G = Gummischlauch |
| BF = Blasenfänger | |

g) Gasanalysen

Analysenmethode: Vor der Reaktion wurde der Hg-Spiegel in der Bürette (B) durch Heben des Niveaugefässes (N) bis dicht unter den Hahn (Z) gebracht, dann die Analysenapparatur evakuiert und danach H_7 und H_8 geschlossen. Nach der Reaktion wurde die Falle KF_6 mit flüssigem Stickstoff gekühlt und H_7 soweit geöffnet, dass das Hg in der Bürette ganz langsam sinkt (95 cm^3 in 5 Minuten). Blindproben mit einem bekannten $NH_3 - N_2O - N_2$ - Gemisch ergaben, dass bei dieser geringen Entnahmegeschwindigkeit nur N_2 in die Bürette gelangte.

Nachdem das Hg bis zur 95 cm³ - Marke gesunken war, wurde der Zweiweghahn um 180° gedreht und das Gas durch Heben von N in die Hempel-Doppelpipette verdrängt. (Handhabung der Doppelpipette zB. Lit. 21).

Bei den stets geringen Umsätzen musste diese Prozedur mehrmals wiederholt werden, um eine ausreichende Menge an Reaktionsprodukt zur Analyse zu bringen. Nur anfangs wurden die Analysen auf Sauerstoff mit der Doppelpipette ausgeführt. Dieses umständliche Verfahren konnte aber aufgegeben werden, als Herr Steiner freundlicherweise seine Verbrennungsapparatur für unsere Analysen zur Verfügung stellte. Die Gasproben wurden dann beim Schliiff S₃ mit Gaspipetten von ca. 30 cm³ entnommen und in der erwähnten Apparatur durch Verbrennung mit H₂ bzw. O₂ und Beobachtung der eingetretenen Druckänderung auf O₂ bzw. H₂ analysiert. Die Genauigkeit lag dabei wegen des sehr geringen H₂ - bzw. O₂ - Gehaltes des Reaktionsproduktes bei 5 - 20%. Dies war aber ausreichend, weil aus der Anwesenheit von H₂ und O₂ hauptsächlich qualitative Schlüsse gezogen wurden.

h) Fehlerdiskussion

Es ist angebracht, am Ende der Beschreibung von Apparatur und Messmethode eine Besprechung der apparativ bedingten Messfehler anzuschliessen, obwohl in vielen derartigen Arbeiten darauf verzichtet wird.

Vergleicht man allerdings die hier zu diskutierende apparativ gegebene Messgenauigkeit mit der tatsächlich erreichten, so ist diese Unterlassung scheinbar begründet, da bei katalytischen Messungen die durch mangelnde Konstanz der Aktivität infolge von Oberflächenaufrauhung, Rekristallisation, Vergiftung etc. hereingebrachte Unsicherheit der Ergebnisse gewöhnlich die apparativ bedingte Unsicherheit weit überwiegt. Die Fehlerdiskussion behält aber dennoch ihren Wert, weil mit ihrer Hilfe erkannt werden kann, welcher Grad von Reproduzierbarkeit sinnvollerweise höchstens angestrebt werden kann.

In der nebenstehenden Tabelle sind die wichtigsten apparativen Fehlerquellen mit den entsprechenden Fehlern zusammengestellt.

Aus diesen Abschätzungen ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante (k) ein mittlerer Fehler von ca. 3%. Der Temperaturkoeffizient (Q_s) wird dadurch (bei 10 Messpunkten) um rund 2% unsicher. Schwieriger zu erfassen ist eine durch die Anordnung des Messdrahtes bedingte Unsicherheit in der Bestimmung der Katalysatortemperatur. Während des Eichvorganges bei den goldhaltigen Katalysatoren hatten die Messdrähte über die ganze Länge gleiche Temperatur; bei der Messung fällt dagegen die Temperatur gegen die Drahtenden zu wegen der Wärmeableitung stark ab.

Aus dieser Annahme folgt:

$$(1 - 2 \cdot \Delta l) \cdot R_{T_r} + 2 \Delta l R_{(T_r + T_E)/2} = 1 \cdot R_{T_i}$$

Mit in unserer Näherung ausreichender Genauigkeit gilt:

$$R_{T_r} = R_{T_i} + (T_r - T_i) \cdot A \cdot R_0 \quad (A = \text{Temp.-Koeff.v.R.})$$

Nimmt man noch an, dass ungefähr $\Delta l \sim 1/R_{T_r}$, und benutzt man ein an glühenden Drähten abschätzbares Δl von 3 - 5 mm, so lassen sich folgende Korrekturen berechnen:

Katalysator	Temperatur	$(T_r - T_i)$
95 Pt / 5 Au	750°C	20°
20 Pt/80 Au	900°C	25°

Zusammen mit dem Eichfehler von $\pm 1^\circ\text{C}$ haben wir aber auch nach dieser Korrektur noch mit einer Unsicherheit von $\pm 5^\circ\text{C}$ in der Bestimmung der Katalysatortemperatur zu rechnen.

Wegen der Abhängigkeit der Grösse Δl von Drahttemperatur und Drahtwiderstand ist auch die Differenz $(T_r - T_i)$ noch von der Temperatur abhängig. Darin liegt eine weitere Fehlerquelle für die Berechnung des Temperaturkoeffizienten Q_s der Reaktion. Eine Abschätzung dieses Fehlers durch Ansatz einer linearen Temperaturabhängigkeit von Δl führt auf eine Unsicherheit von maximal ± 1 kcal/mol für Q_s (bei 50 kcal). Damit ist Q_s im Ganzen mit einem Fehler von $\pm 4\%$ behaftet (maximaler Fehler). Diese Grenze muss also bei der Reproduzierbarkeit angestrebt werden. Trotz der schon erwähnten, im nächsten Abschnitt noch näher zu besprechenden Komplikationen konnte dieses Ziel in den meisten Fällen erreicht werden.

III. DIE KATALYSATOREN

a) Bezugsquelle der Katalysatoren

Wir hatten uns die Aufgabe gestellt, die Reaktion an Gold-Platin-Legierungen zu untersuchen. Da zu Beginn dieser Arbeit in unserem Institut noch kein Tammanofen zur Herstellung von hochschmelzenden Legierungen zur Verfügung stand, gingen wir die Firmen DEGUSSA und HERAEUS mit der Bitte um geeignet

geformte Kontakte an. Beide Firmen stellten uns daraufhin eigens angefertigte Pt/Au-Legierungen in Form von Drähten von 0.1 mm Ø kostenlos zur Verfügung, wofür ihnen an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Folgende Legierungen standen uns somit zur Verfügung:

100 Pt, 95 Pt/5Au, 80 Pt/20Au, 60Pt/40Au, 50Pt/50Au, 30Pt/70Au, 20Pt/80Au und 100 Au (sämtliche Zahlen in Atom-%).

b) Eigenschaften von Pt Au-Legierungen

Es war zunächst zu prüfen, inwieweit sich die Legierungsdrähte bei dem verwendeten Messprinzip als Katalysatoren eignen. Aus röntgenographischen und Widerstands-Messungen geht nämlich hervor, dass im System Pt Au nur bei hohen Temperaturen eine lückenlose Mischkristallreihe vorliegt. (Lit. 22, 23, 24, 25).

Bei tieferen Temperaturen existiert im festen Zustand eine Mischungslücke zwischen 96Pt/4Au und 78Pt/22Au (200°C). Das erste zuverlässige Zustandsdiagramm des Systems Pt/Au stammt von JOHANSSON und LINDE (Lit. 23), Abb. 8:

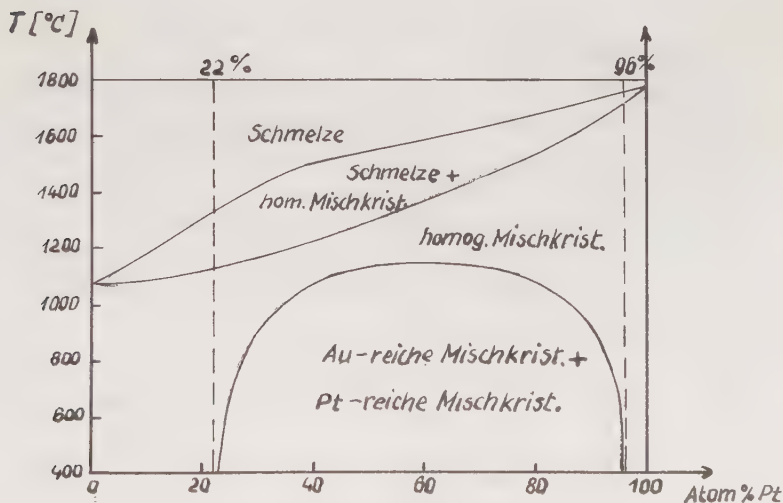


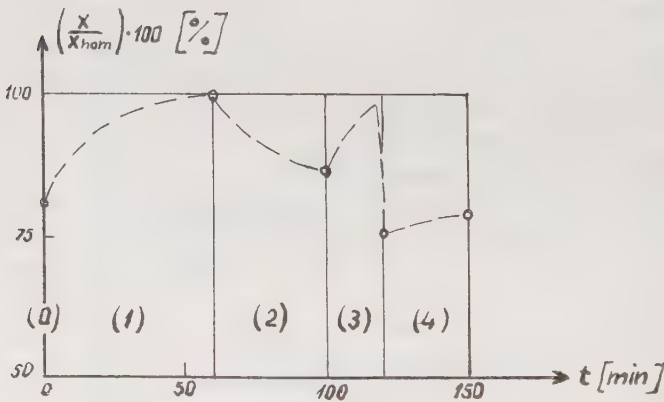
Abb. 8 Zustandsdiagramm des Systems Pt/Au

Obwohl dieses Zustandsdiagramm später noch in einigen Details geändert werden musste, beschreibt es die uns interessierenden Eigenschaften des Systems bereits richtig.

Danach können die Legierungen 20Pt/80Au und 95Pt/5Au ohne Bedenken als Widerstandsthermometer verwendet werden, da sie bei allen Temperaturen praktisch homogen sind.

Die Legierungen aus der Mischungslücke können durch Tempern bei 1100 bis 1300°C und nachfolgendes Abschrecken homogenisiert werden (Lit. 22, 23, 24, 25). Sie entmischen sich beim Anlassen auf 500 - 900°C nur langsam, da die homogene Phase einen metastabilen Zustand darstellt (Lit. 26). Trotzdem war bei unseren Versuchen die Entmischungsgeschwindigkeit so gross, dass es nicht gelang, die Drahttemperatur zu messen bzw. konstant zu halten. Abb. 9 zeigt z.B., wie sich bei 80Pt/20Au der Drahtwiderstand bei verschiedenen Prozessen infolge der Enthomogenisierungsphänomene ändert:

Abb. 9 Entmischungserscheinungen bei der Legierung 80 Pt/20 Au



- (0) = Neuzustand
- (1) = Tempern und Abschrecken
- (2) = Reaktion
- (3) = Ausheizen im Vakuum
- (4) = ABERMALIGE REAKTION

Wie man aus den Entmischungskurven von JOHANSSON und LINDE abschätzen kann, entspricht die von uns festgestellte Änderung des Messdrahtwiderstandes von 20% während eines Versuches einer Entmischung von 40%. Durch diesen Effekt sinkt die Katalysatortemperatur im Verlauf des Versuches um mehr als 100°C, wenn man die Messbrücke ständig abgeglichen hält.

Bei den Katalysatoren mit 60Pt/40Au, 50Pt/50Au und 30Pt/70Au lagen die Verhältnisse z.T. noch ungünstiger.

Unter diesen Umständen erschien es aussichtslos, bei diesen durch Tempern homogenisierten Proben zu vernünftigen Resultaten zu kommen. Man hätte noch daran denken können, mit stationär entmischten Messdrähten zu messen. Röntgenaufnahmen beweisen aber, dass sich die Legierungen aus der Mischungslücke zumindest oberflächlich in zwei homogene Mischkristallarten der ungefähren Zusammensetzung 95Pt/5Au und 20Pt/80Au schon innerhalb weniger Versuche entmischten. Dieser Befund wurde auch von GRUBE, SCHNEIDER und ESCH gefunden (Lit. 27).

Gerade für diese Grenzkonzentrationen waren aber homogene Legierungen vorhanden, so dass schliesslich ganz darauf verzichtet wurde, Legierungen aus der Mischungslücke des Systems als Katalysatoren zu verwenden.

Für die Messungen standen also folgende Katalysatoren zur Verfügung:

100Pt, 95Pt/5Au, 20Pt/80Au und 100Au.

Dazu kam noch eine Platin-Iridium-Legierung der Zusammensetzung 80Pt/20Ir; diese Legierung wurde zu Beginn der Arbeit wegen ihrer grossen mechanischen Festigkeit an Stelle von reinem Platin bei den Messungen verwendet in der Annahme, dass die Legierung in ihren katalytischen Eigenschaften denen des reinen Pt wegen der nahen chemischen Verwandtschaft zwischen Pt und Ir nahekommt. Diese Annahme wurde durch die sehr ähnlichen Ergebnisse an 100Pt und 80Pt/20Au voll bestätigt.

IV. DIE ERGEBNISSE

a) Allgemeine Bemerkungen

Wie schon mehrfach betont, war es bei den meisten Katalysatoren nicht möglich, längere Zeit hindurch völlig konstante Aktivität zu erhalten. Im allgemeinen stieg die Aktivität der frischen Messdrähte während der ersten Versuche stark an. Der weitere Gang der Aktivität war dann je nach Legierung verschieden.

Die Ursache für die anfängliche Zunahme der Aktivität ist in der Aufrau-
hung der ursprünglich makroskopisch glatten Metalloberflächen zu suchen. Der
damit verbundene Induktionseffekt ist in zahlreichen Arbeiten, besonders auch
bei Verwendung von Platin und Platin-Legierungen als Katalysatoren beobachtet
worden (Lit. 28). Dabei herrscht keine einheitliche Auffassung darüber, ob die
Aufrauung rein thermisch-mechanisch bedingt ist oder ob dafür eine chemische
Reaktion unter Beteiligung der Katalysatoroberfläche verantwortlich ist, wie z.B.
für die Platinverluste bei der katalytischen Ammoniakoxydation angenommen
wird (Lit. 29).

Unsere Befunde stützen die letzte Auffassung, da beispielsweise beim Tem-
pern von 95 Pt/5Au in Luft keine sichtbare Änderung im Aussehen des Mess-
drahtes eintrat; wurde der Draht dagegen benutzt, um unsere Reaktion zu kataly-
sieren, so war schon nach 3 - 5 Versuchen der Draht deutlich mattiert.

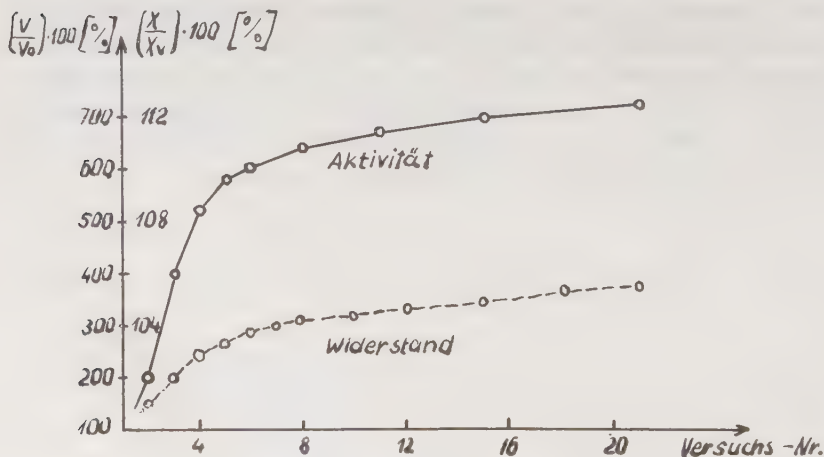


Abb. 10 Induktionsperiode

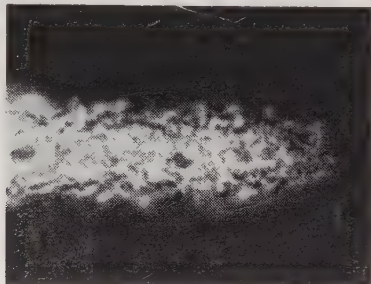
In Abb. 10 ist die mit der Aufräuhung verbundene Zunahme der Aktivität eines 95 Pt/5Au-Katalysators aufgetragen. Dazu ist noch der Drahtwiderstand eingetragen, der bei dieser nach dem Zustandsdiagramm und nach angefertigten Röntgenaufnahmen homogenen Legierung als Mass für die Aufräuhung dienen kann.

Abb. 11 und Abb. 12 sind Mikrophotos vom gleichen Messdraht, und zwar zeigt Abb. 11 den frischen Katalysator, Abb. 12 den Draht nach ca. 50 Stunden Reaktionszeit.

Abb. 11



Abb. 12



Vergrößerung 100 fach

Bei längeren Messreihen, wie sie für die Untersuchung der Konzentrationskinetik notwendig waren, betrug der Gang der Aktivität bis zu 30%. Um auch in diesen Fällen zu vergleichbaren Reaktionsgeschwindigkeiten zu gelangen, wurden in Abständen von 3 - 10 Versuchen Standardversuche unter konstanten Druck- und Temperaturbedingungen durchgeführt, in denen der Gang erfasst wurde.

Die Aktivität der Katalysatoren bei dazwischen liegenden Versuchen bestimmten wir durch lineare Interpolation aus den Aktivitäten der Standardversuche. Alle Reaktionsgeschwindigkeiten wurden dann vor der Auswertung im Verhältnis Anfangsaktivität/ Augenblickliche Aktivität korrigiert.

b) Auswertung der Versuche

1) Reaktionstemperatur:

Die Bestimmung der wahren Katalysatortemperatur geschah mit Hilfe der Eichkurven, die nach dem unter II. h) angegebenen Verfahren korrigiert waren.

2) Reaktionsgeschwindigkeit:

Die Geschwindigkeit des Druckanstiegs wurde aus den durchschnittlich 5 - 20 Druckablesungen (Abschnitt (2) der Abb. 5) graphisch ermittelt.

3) Partialdrucke:

Die zu den gemessenen Geschwindigkeiten gehörenden Partialdrucke der Reaktionspartner ergeben sich aus folgender Überlegung:

Nach der Buttoformel gilt $\Delta p_{\text{NH}_3} = -\Delta P$; $\Delta p_{\text{N}_2\text{O}} = -3\Delta P/2$;

Es sei p^0 der Gesamtdruck bei kaltem Katalysator, p^m der Gesamtdruck in der Mitte des Messintervalls und Δp^m die Änderung des Gesamtdruckes im Messintervall. Dann errechnen sich die gesuchten Partialdrucke in der Mitte des Messintervalls wie folgt:

$$p_{\text{NH}_3}^m = (p^{t=4}/p^0) \cdot p_{\text{NH}_3}^0 - \Delta p^m/2 ;$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}}^m = (p^{t=4}/p^0) \cdot p_{\text{N}_2\text{O}}^0 - 3\Delta p^m/4 ;$$

Dabei begeht man allerdings einen kleinen Fehler, weil auch schon vor $t = 4$ Minuten ein geringer Druckanstieg durch die Reaktion hervorgerufen wird. Da sich aber $p^{t=4}$ von dem streng richtigen p_{heiss}^0 höchstens um 0.5 mm Hg unterscheidet, werden die gesuchten Partialdrucke

$$p_{\text{NH}_3}^m \quad \text{und} \quad p_{\text{N}_2\text{O}}^m$$

(im folgenden kurz mit p_{NH_3} und $p_{\text{N}_2\text{O}}$ bezeichnet) um höchstens 0.5 mm unsicher.

c) Ergebnisse an 80 Pt/20Ir

1. Kinetik

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom N_2O -Druck ist in Abb. 13 für drei verschiedene Temperaturen aufgetragen:

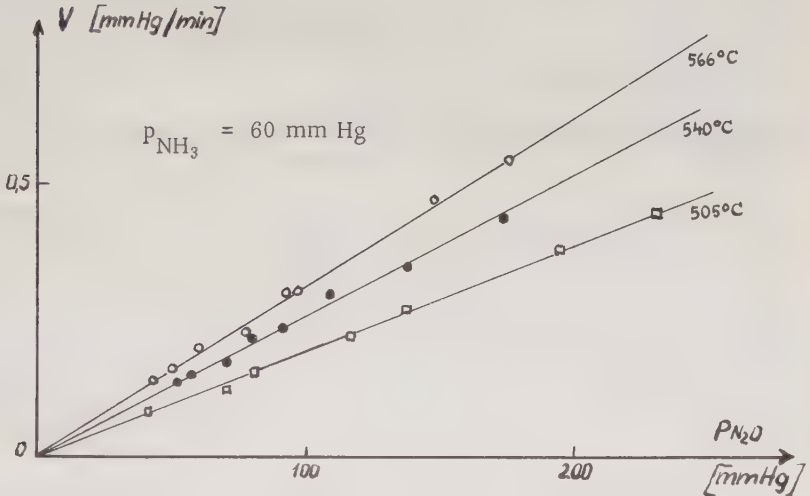


Abb. 13 N_2O - Kinetik an 80 Pt/20 Ir

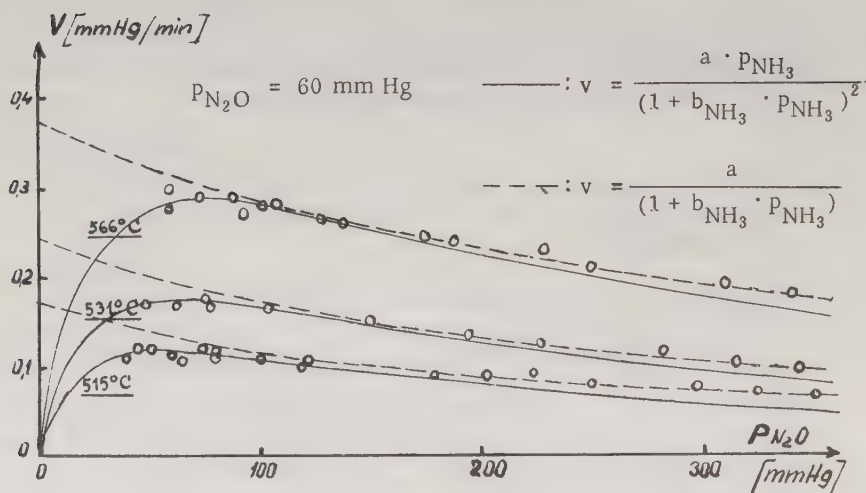
In sehr guter Annäherung gilt:

$$\Delta P / \Delta t = v = \text{const.} \cdot P_{N_2O} \quad (\text{Erste Ordnung nach } N_2O).$$

Dazu ist zu bemerken, dass zuerst bei der höchsten, dann bei der mittleren und schliesslich bei der tiefsten Temperatur gemessen wurde. Für den Temperaturkoeffizienten Q_5 ergibt sich daraus ein Wert von 9.5 kcal/mol.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom NH_3 -Druck ist weniger durchsichtig:

Abb. 14 NH_3 - Kinetik an 80 Pt/20 Ir



Im Gegensatz zu den Isothermen der N_2O -Kinetik sind diese Reaktionsisothermen mit wachsender Temperatur als Parameter (mit einem neuen Messdraht) aufgenommen. Hier ergibt sich ein Temperaturkoeffizient von 22 kcal/mol. Die Diskrepanz zum obigen Wert von 9.5 kcal/mol wird im nächsten Abschnitt diskutiert werden.

Eindeutig feststellbar ist, dass je nach Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit ab 50 - 80 mm Hg Ammoniak mit zunehmendem NH_3 -Druck abnimmt. Bei grösseren NH_3 -Drucken verliefen die Versuche ohne merkliche Schwankungen der Reaktionstemperatur; die Geschwindigkeiten waren dann gut reproduzierbar. Dagegen waren die Ergebnisse der ersten Messreihen für $P_{\text{NH}_3} < 60 \text{ mm Hg}$ wegen der ständigen Schwankungen der Reaktionstemperatur (vermutlich bedingt durch Schwankungen der Reaktionswärme) und wegen der damit verbundenen Schwankungen der Geschwindigkeit unzuverlässig. In einer späteren Messreihe versuchten wir, das Verhalten der Reaktion bei kleineren NH_3 -Drucken genauer zu untersuchen.

Das Ergebnis ist in Abb. 15 (s.S. 27) dargestellt.

Bei den Versuchen mit 6 mm NH_3 und 10 mm NH_3 war eine deutliche Tendenz der Reaktion vorhanden, den Katalysator „heisszublasen“: Bei konstantem Heizstrom nahm der Drahtwiderstand plötzlich zu, eine erhöhte Drahttemperatur anzeigend. Obwohl es uns in beiden Versuchen gelang, die ursprüngliche Reaktionstemperatur wieder einzuregeln, beobachteten wir in beiden Fällen eine

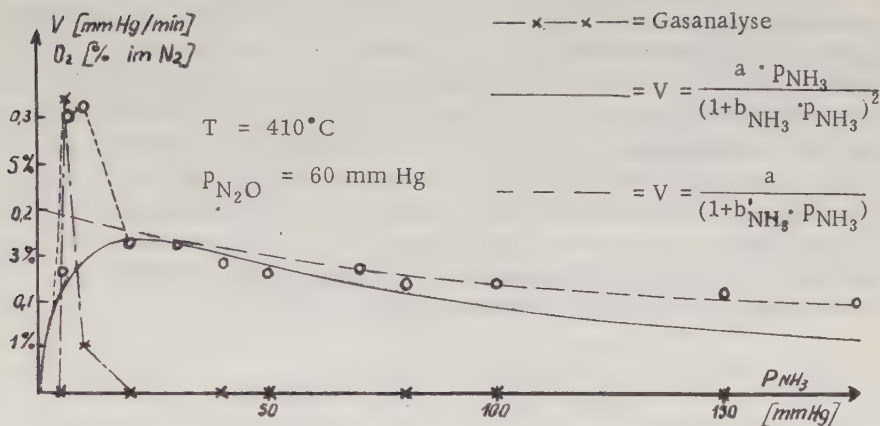


Abb. 15 NH_3 - Kinetik und Gasanalyse an 80 Pt/20 Ir

stark erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit, die sich mit den bei grösseren NH_3 - Drucken gemessenen Geschwindigkeiten zusammen durch keine der allgemeinen Kinetik-Kurven darstellen liess. Es war also anzunehmen, dass es sich bei diesen beiden Versuchen um eine gegenüber den anderen Versuchen veränderte Kinetik handelte. Die Ergebnisse der deshalb vorgenommenen Gasanalysen konnten unsere Annahme bestätigen:

Nur bei den kritischen Versuchen mit $P_{NH_3} = 6$ mm und 10 mm Hg war Sauerstoff als Reaktionsprodukt feststellbar, während bei allen anderen Versuchen weder O_2 noch H_2 im Endprodukt gefunden werden konnten (Abb. 15).

Es sei hier vorweggenommen, dass die NH_3 -Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei reinem Platin für $P_{NH_3} > 20$ mm Hg den gleichen Verlauf zeigte. Die Überhitzung konnte hier bei sehr tiefen Temperaturen ($375^\circ C$) vermieden werden. In diesem Fall war kein „anormaler“ Anstieg der Geschwindigkeit bei kleineren NH_3 -Drucken festzustellen und auch die Gasanalysen ergaben für alle NH_3 -Drucke Abwesenheit von O_2 und H_2 .

Wir werden daher versuchen, die NH_3 -Kinetik an 80Pt/20Ir unter Annahme eines „normalen“ Verhaltens auch bei kleinen NH_3 -Drucken geschlossen darzustellen und das „anormale“ Verhalten im Zusammenhang mit den am ausgeprägtesten beim reinen Platin beobachtbaren Überhitzungserscheinungen später zu diskutieren.

Da ein N_2O -Zerfall bei den Reaktionstemperaturen nicht beobachtet werden konnte und da andererseits, je nach Temperatur, ab 20 - 70 mm NH_3 die Reaktionsgeschwindigkeit eindeutig mit wachsendem NH_3 -Druck abnimmt, muss zwischen 0 und 20 - 70 mm NH_3 ein Maximum der Geschwindigkeit liegen. Dies lässt auf das Vorliegen einer LANGMUIR-HINSHELWOOD-Kinetik schließen: Beide Reaktionspartner müssen in diesem Falle adsorbiert werden, um in chemische Wechselwirkung treten zu können; die Gase konkurrieren bei der Adsorption um gemeinsame Stellen („dual sites“). Im speziellen Falle, wenn die Adsorption des einen Partners (N_2O) schwach und die des anderen (NH_3) mittelstark ist, führt die allgemeine Theorie auf folgenden Ausdruck für die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (Lit. 30, 31):

$$\Delta P / \Delta t = v = \frac{k' \cdot p_{N_2O} \cdot p_{NH_3}}{(1 + b_{NH_3} \cdot p_{NH_3})^2} ;$$

Die NH_3 -Abhängigkeit der Geschwindigkeit hat also die Form:

$$v = \frac{a \cdot p_{NH_3}}{(1 + b_{NH_3} \cdot p_{NH_3})^2} ,$$

wobei für die Lage des zu erwartenden Maximums gilt:

$$p_{NH_3}^{max} = 1/b_{NH_3} .$$

Unter Benutzung von a und b_{NH_3} als variierbare Parameter lassen sich die experimentellen Ergebnisse im Druckbereich

$0 \leq p_{NH_3} \leq 2 p_{NH_3}^{max}$ gut durch diese Beziehung darstellen (Abb. 14 u. 15).

Auch die Forderung der Theorie, dass der Adsorptionskoeffizient mit der Temperatur exponentiell abnehmen soll, ist ausreichend erfüllt (Abb. 16, s. S. 29).

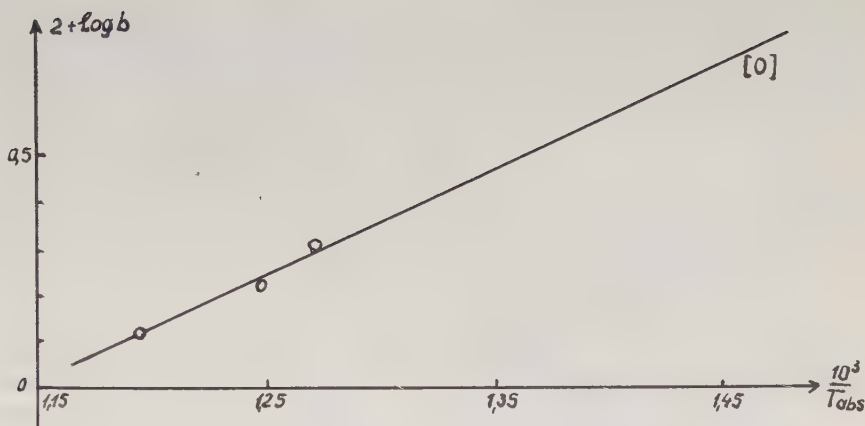


Abb. 16 Temperaturkoeffizient des Adsorptionskoeffizienten b

Nach $b = b_0 \cdot e^{\lambda/RT}$ lässt sich aus den angepassten Werten des Parameters b_{NH_3} eine Adsorptionswärme von $\lambda = 10.2$ kcal/mol für Ammoniak berechnen.

Für NH_3 -Drucke $> 2 p_{NH_3}^{max}$ wird die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den nach der obigen Formel berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten unbefriedigend.

Wie aus Abb. 14 und Abb. 15 zu entnehmen ist, lässt sich die experimentell erhaltene Kurve für die NH_3 -Abhängigkeit in diesem Bereich besser durch die Gleichung:

$$v = \frac{\text{const.}}{(1 + \text{const. } p_{NH_3})}$$

beschreiben. Dieser Befund wird später (V. Kapitel) noch genauer diskutiert werden.

2. Temperaturkoeffizient (Abb. 17)

$$P_{N_2O} = \begin{cases} 60 \text{ mm Hg bei (1), (2), (3)} \\ 200 \text{ mm Hg bei (4)} \end{cases}$$

$$P_{NH_3} = \begin{cases} 80 \text{ mm Hg bei (1), (2), (3)} \\ 60 \text{ mm Hg bei (4)} \end{cases}$$

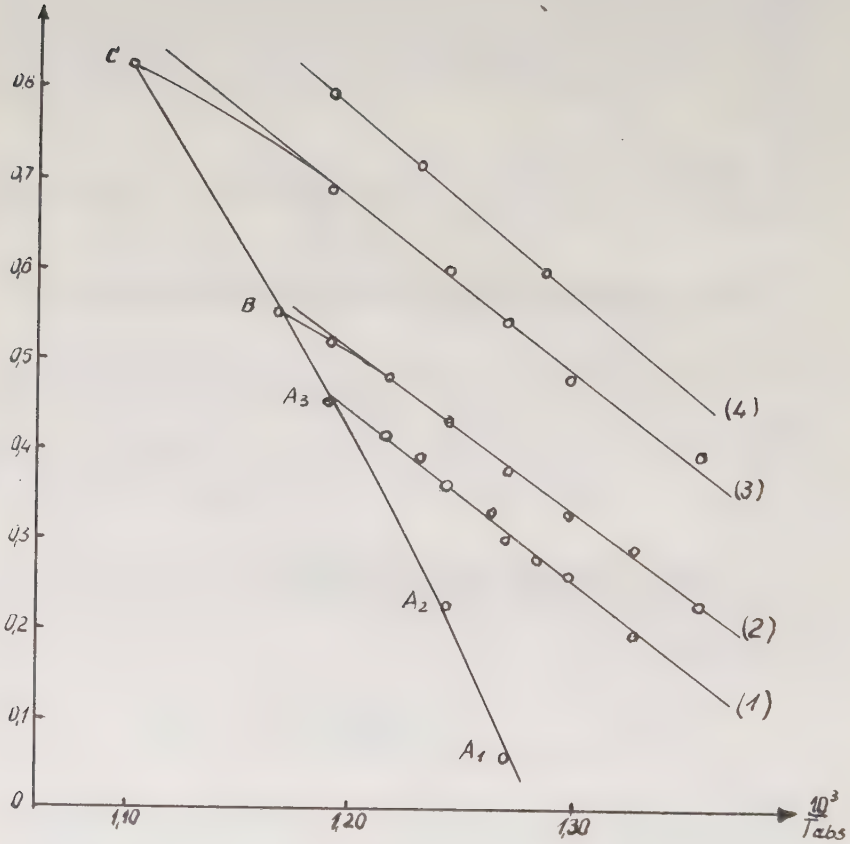


Abb. 17 Temperaturkoeffizient an 80 Pt/20 Ir

Kurve (4) ist aus den Geraden der Abb. 13 gewonnen:

$Q_s = 9.5 \text{ kcal/mol}$. Die Punkte A_1 , A_2 und A_3 stammen aus den Kurven der Abb. 14, die mit einem frischen Messdraht aufgenommen wurden. Von A_3 ausgehend wurde Kurve (1) gemessen. Dabei fielen, bei von Versuch zu Versuch steigender und bei von Versuch zu Versuch fallender Temperatur gemessen, die Geschwindigkeiten auf dieselbe Arrhenius-Gerade.

Messpunkt B erhielten wir aus einer Messung bei einer für den Katalysator neuen „Höchsttemperatur“. Kurve (2) resultiert aus Versuchen, die von B ausgehend mit fallender Temperatur durchgeführt worden waren. In schwächerer Form wiederholte sich dieser Effekt nochmals in Punkt C und Kurve (3).

Das zunächst etwas merkwürdig anmutende Verhalten des Temperaturkoeffizienten kann mit der Aufrauung der Katalysatoroberfläche und der damit verbundenen Aktivitätszunahme erklärt werden, wenn man annimmt, dass die Geschwindigkeit der Aufrauung stark von der Temperatur abhängt: Jedes Mal, wenn eine für den Katalysator neue Höchsttemperatur erreicht wird, nimmt die Aufrauung besonders stark zu.

Eine merkliche Abhängigkeit der „Aufrauungsgeschwindigkeit“ von der Reaktionstemperatur ist sowohl nach der thermisch-mechanischen als auch nach der chemisch-thermischen Erklärung der Aufrauung zu erwarten. Für die Auffassung spricht ferner, dass die Hauptaktivierung bei goldhaltigen Legierungen (Messtemperatur $750 - 950^\circ\text{C}$) schon nach 3 - 5 Versuchen eintrat, während an Pt und Pt/Ir ($400 - 500^\circ\text{C}$) dazu bis zu 20 Versuche notwendig waren.

Als eigentlicher Wert des Temperaturkoeffizienten ist der Mittelwert aus den Geraden (1) - (4) der Abb. 17 anzusehen, da bei diesen Versuchen die Messpunkte im Gegensatz zu der jungfräulichen Kurve $A_1 - C$ auf dieselbe Gerade fielen, wenn die Temperatur von Versuch zu Versuch unsystematisch variiert wurde. Danach ist $\bar{Q}_s = 8.7 \text{ kcal/mol}$.

d) Ergebnisse an Au

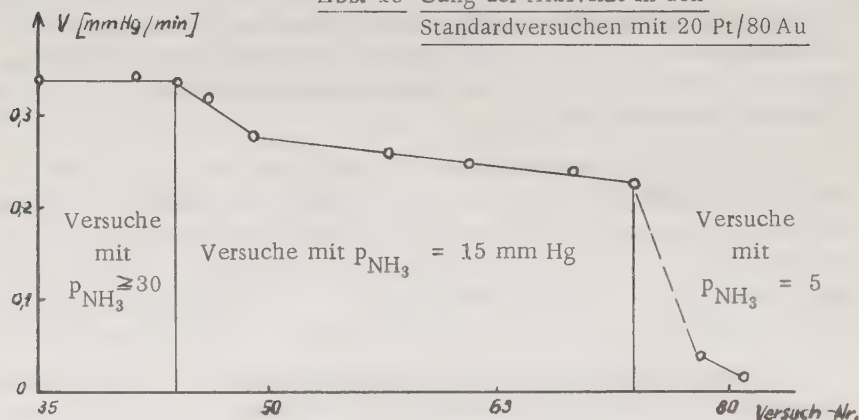
Schon bei den Vorversuchen war festgestellt worden, dass Gold für unsere Reaktion ein sehr schlechter Katalysator ist. Eine Druckänderung war erst bei sehr hohen Temperaturen zu beobachten. Selbst bei grossen N_2O -Drucken und dicht unter dem Schmelzpunkt des Au war die Geschwindigkeit des Druckanstiegs so gering, dass nicht entschieden werden konnte, ob der Druckanstieg vom N_2O -Zerfall allein herrührte, oder ob auch NH_3 an der Reaktion beteiligt war. Es war deshalb nicht möglich, mit Katalysatoren derart geringer Oberfläche, wie wir sie in unserer Anordnung benutzten, eine genauere kinetische Analyse unserer Reaktion an Gold-Katalysatoren durchzuführen.

e) Ergebnisse an 20 Pt/80Au

Auch bei diesem Katalysator waren hohe Temperaturen (800-950°C) notwendig, um eine Reaktion herbeizuführen. Da die Legierung einen Schmelzpunkt von ca. 1140°C hat, stand aber noch ein ausreichendes Temperaturintervall für die Messungen zur Verfügung.

Im Verlauf der Messungen fiel auf, dass die Aktivität der Messdrähte nach einem Anstieg in den ersten 4 - 5 Versuchen mit zunehmender Zahl der Versuche abnahm, im Gegensatz zu allen anderen Legierungen, bei denen die Aktivität ständig leicht anstieg. Die Standardversuche lassen diesen Effekt klar erkennen:

Abb. 18 Gang der Aktivität in den
Standardversuchen mit 20 Pt/80 Au



Offensichtlich hängt die Aktivitätsabnahme vom NH_3 -Druck ab; während die Aktivität bei den Versuchen mit $p_{\text{NH}_3} \geq 30$ mm Hg nahezu konstant bleibt, nimmt sie bei Versuchen mit $p_{\text{NH}_3} = 15$ mm Hg im Laufe mehrerer Versuche merklich ab. Bei $p_{\text{NH}_3} = 5$ mm Hg kann schon von einer Vergiftung des Kontaktes gesprochen werden.

Das Ergebnis der Gasanalysen gibt Aufschluss über die Ursache dieses Phänomens: Bei NH_3 -Drucken < 30 mm Hg fanden wir O_2 als Reaktionsprodukt, bei grösseren Drucken dagegen H_2 . Ausserdem konnten wir feststellen, dass der Messdraht nach den Versuchen bei sehr kleinen NH_3 -Drucken zum Teil mit NH_4NO_3 bedeckt war. Dies geht aus den Debye-Scherrer-Diagrammen der Abb. 19 hervor:

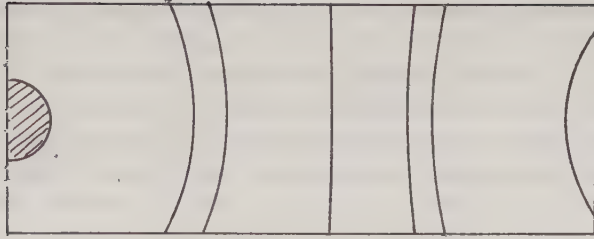


Abb. 19a Katalysator 20 Pt/80 Au (getempert, unbenutzt)



Abb. 19b Katalysator 20 Pt/80 Au (nach 5 Versuchen mit $P_{NH_3} = 5$ mm)

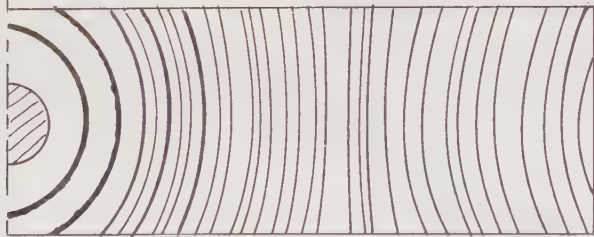


Abb. 19c NH_4NO_3 (Kahlbaum)

Auf der Abb. 19b sind nur noch die drei stärksten Linien von 20Pt 80Au schwach zu erkennen. Die übrigen Linien von 19b lassen sich sämtlich den für NH_4NO_3 theoretisch berechneten Reflexen zuordnen (nach LANDOLT-BÖRNSTEIN (Lit. 32): NH_4NO_3 IV, - 18 bis + 32°C, rhombisch, $a = 5.73 \text{ \AA}$, $b = 5.44 \text{ \AA}$, $c = 4.93 \text{ \AA}$). Überdies stimmen die stärksten Linien von 19b mit den stärksten Linien des in Abb. 19c aufgenommenen NH_4NO_3 KAHLBAUM überein. Da NH_4NO_3 bei den Reaktionstemperaturen nicht existent ist, muss der Belag in dem kurzen Zeitraum der Abkühlung des Drahtes nach Ausschalten des Heizstromes am Kontakt gebildet worden sein, nachdem während der Reaktion keine Nebel von NH_4NO_3 im Gasraum beobachtet werden konnten. Wie für die Vergiftungserscheinungen bei kleinen NH_3 -Drucken, so kann auch für das Auftreten von NH_4NO_3 der im Gasraum vorhandene, aus dem N_2O -Zerfall stammende Sauerstoff verantwortlich gemacht werden. In der Diskussion der Ergebnisse wird versucht werden, diese Erscheinungen im Rahmen des vorgeschlagenen Mechanismus zu deuten.

1. Kinetik

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom N_2O -Druck ist in Abb. 20 für verschiedene Werte von p_{NH_3} als Parameter dargestellt:

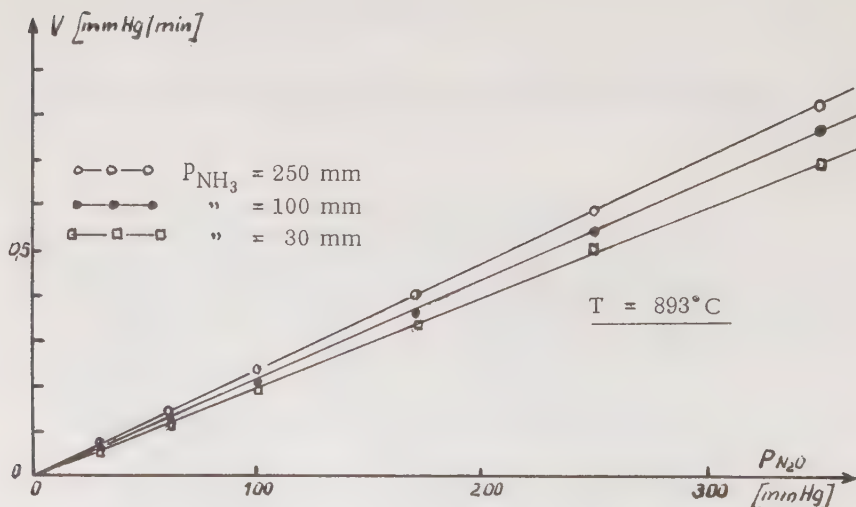


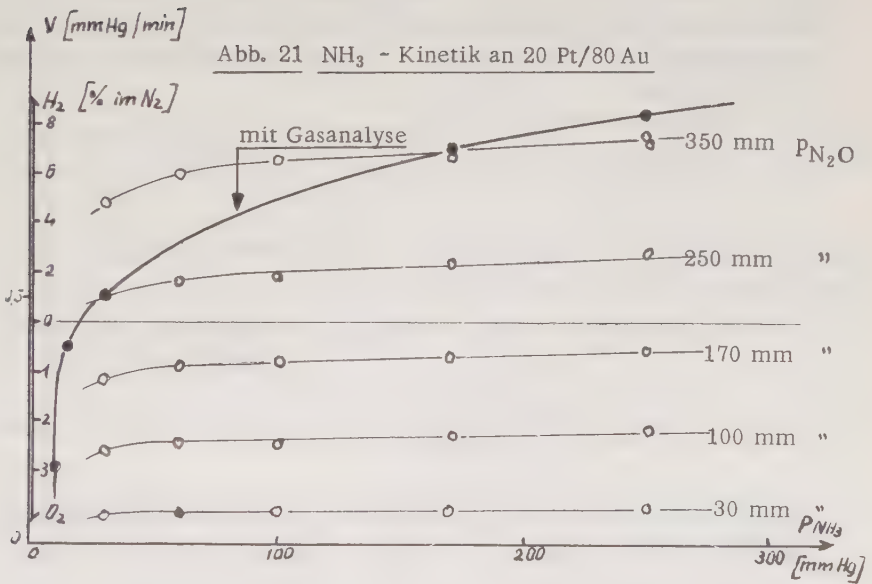
Abb. 20 N_2O - Kinetik an 20 Pt/80 Au

Nach dem Stickoxyduldruck ergab sich wieder streng die erste Ordnung. Überhaupt liess sich die N_2O -Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei allen untersuchten Katalysatoren in der Form

$$\Delta P / \Delta t = v = a \cdot P_{N_2O}$$

darstellen.

Abb. 21 zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Ammoniakdruck:



In die Abbildung ist ausserdem das Ergebnis der Gasanalysen eingetragen, die anschliessend an einige Geschwindigkeitsmessungen ausgeführt worden waren.

Von $p_{\text{NH}_3} = 15 \text{ mm}$ an steigt die Reaktionsgeschwindigkeit leicht mit p_{NH_3} ungefähr in Form einer LANGMUIR-Isotherme an, auf eine mittelstarke NH_3 -Adsorption hinweisend. Um aus diesen Kurven die wirklichen Reaktionsisothermen zu erhalten, muss der Einfluss des gebildeten H_2 berücksichtigt werden, da bei $p_{\text{NH}_3} \approx 250 \text{ mm Hg}$ schon 10% der permanenten Gase des Reaktionsproduktes aus H_2 bestehen. Wasserstoff beeinflusst die Geschwindigkeit der Reaktion in doppelter Hinsicht:

- 1) Durch den mit der H_2 -Bildung verbundenen Druckanstieg. Nachdem bei der Reaktionstemperatur noch kein messbarer NH_3 -Zerfall stattfindet, muss der entstehende H_2 aus einer Folge- oder Nebenreaktion des Reaktionsschemas stammen. Der Wasserstoff wird der Hauptreaktion entzogen, da er zu H_2O oxydiert worden wäre. Andererseits entspricht dem Auftreten von H_2 formal ein zusätzlicher NH_3 -Zerfall. Somit ist die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit um die Grösse

$$\Delta v = \Delta p_{\text{H}_2\text{O}}/\Delta t - (\Delta p_{\text{H}_2}/\Delta t)_{\text{NH}_3\text{-Zerf.}} - (\Delta p_{\text{N}_2}/\Delta t)_{\text{NH}_3\text{-Zerf.}}$$

zu korrigieren. Wegen $\Delta p_{\text{H}_2\text{O}}/\Delta t \approx (\Delta p_{\text{H}_2}/\Delta t)_{\text{NH}_3\text{-Zerfall}}$

und $(\Delta p_{\text{N}_2}/\Delta t)_{\text{NH}_3\text{-Zerfall}} = \frac{1}{3} (\Delta p_{\text{H}_2}/\Delta t)_{\text{NH}_3\text{-Zerfall}}$ ist

$$\Delta v = \frac{2}{3} (\Delta p_{\text{H}_2}/\Delta t) ; \quad (\Delta p_{\text{H}_2}/\Delta t) \quad \text{l\"asst sich aus den Gasanalysen}$$

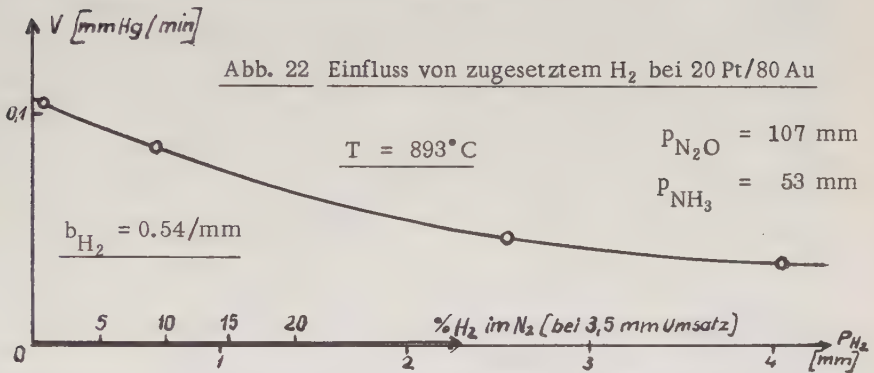
unter Verwendung der Bruttoformel berechnen; es lag stets zwischen 0 und 0.06 mm Hg/min.

- 2) Durch eine H_2 -Hemmung.

Eine solche Hemmung war schon aus der Form des Druckanstieges bei dieser Legierung erschlossen worden. Bei hohen Drucken von NH_3 (starke H_2 -Bildung!) nahm die Reaktionsgeschwindigkeit schon in dem sonst noch linearen Bereich des Druckanstieges merklich ab. Zusatzversuche mit 0.1 - 4 mm Hg Wasserstoff zeigten eine erhebliche Hemmung durch den zugesetzten H_2 , die mit einer Verkleinerung der katalytisch wirksamen Oberfläche erkl\u00e4rt werden kann. Der Einfluss des H_2 l\u00e4sst sich darstellen durch

$$v = \frac{v_0}{(1 + b_{H_2} \cdot p_{H_2})} \quad \text{mit } b_{H_2} \approx 0.5 .$$

Dies ist in Abb. 22 dargestellt.



Berücksichtigt man den Einfluss von H_2 nach (1) und (2), so erhält man wieder LANGMUIR-Isothermen mit $b_{NH_3} \approx 0.105$ für die NH_3 -Abhängigkeit der Geschwindigkeit. Im Druckbereich von 15 - 250 mm Hg NH_3 gilt somit:

$$v = \frac{k' \cdot p_{N_2O} \cdot p_{NH_3}}{(1 + b_{NH_3} \cdot p_{NH_3})}$$

Für NH_3 -Drucke $< 10 \text{ mm Hg}$ lässt sich wegen der starken Vergiftungserscheinungen, die innerhalb weniger Versuche zum irreversiblen Verlust der Aktivität führen, keine Geschwindigkeitsgleichung aufstellen.

2. Temperaturkoeffizient

Der Temperaturkoeffizient wurde an zwei Proben verschiedener Lieferungen mit zwei Gasmischungen verschiedener Zusammensetzung gemessen. In beiden Fällen war die Arrhenius'sche Beziehung gut erfüllt; die Q_s -Werte von 41.5 und 42.5 kcal/mol stimmen innerhalb der Fehlergrenze überein. (Abb. 23, s.S. 38).

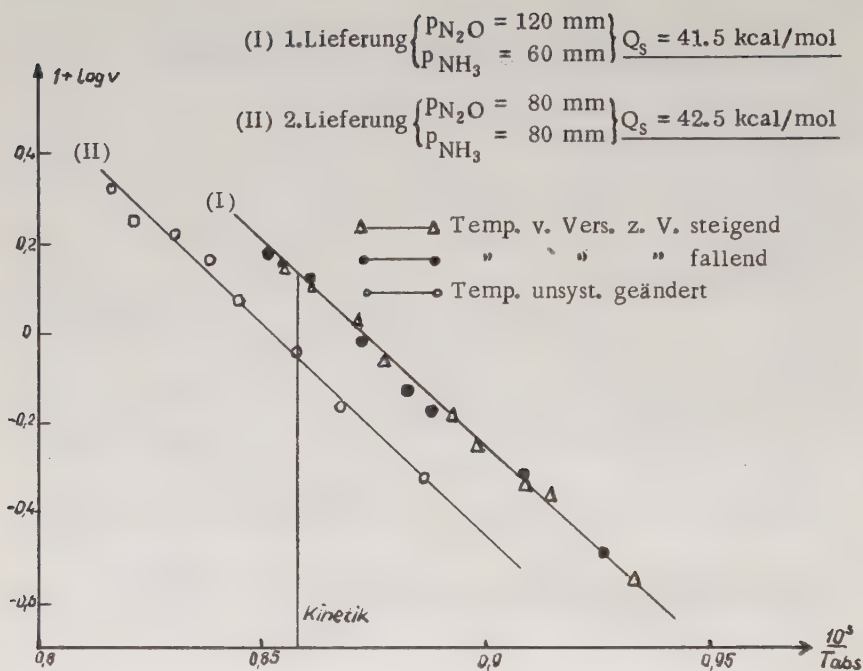


Abb. 23 Temperaturkoeffizient an 20 Pt/80 Au

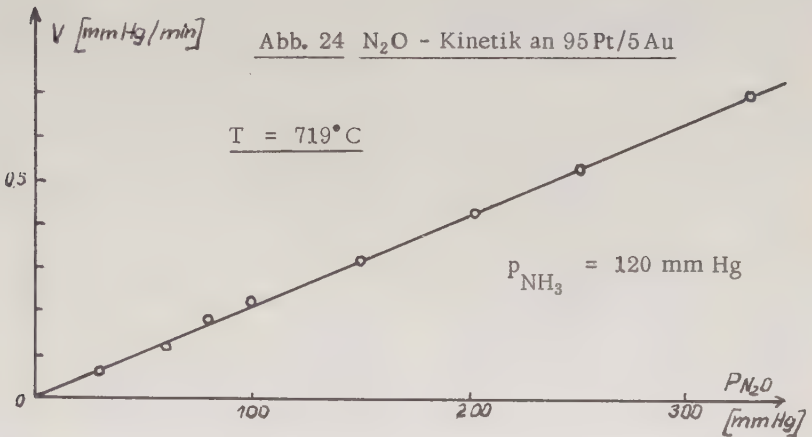
f) Ergebnisse an 95Pt/5Au

Versuche mit diesem Katalysator waren nach der üblichen Induktionsperiode im Bereich $p_{NH_3} \approx 15 \text{ mm Hg}$ besonders gut reproduzierbar. Bei kleineren NH_3 -Drucken wurde auch hier eine erhebliche, teilweise irreversible Abnahme der Aktivität beobachtet.

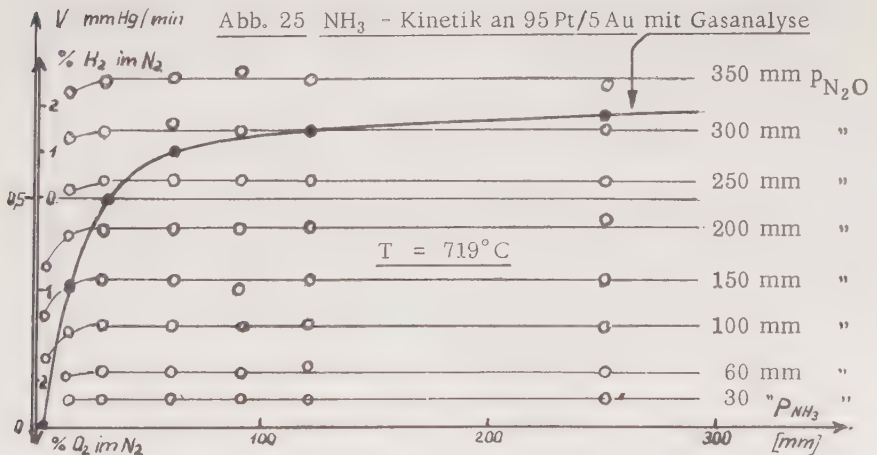
Die Gasanalysen ergaben, ähnlich wie bei 20Pt/80Au, für $p_{NH_3} < 30 \text{ mm}$ Sauerstoff, für $p_{NH_3} \approx 30 \text{ mm Hg}$ Wasserstoff im Reaktionsprodukt. Die Aktivitätsabnahme bei kleinen NH_3 -Drucken kann deshalb wieder mit einer Vergiftung der Kontaktoberfläche durch chemisorbierten Sauerstoff gedeutet werden. Mit der Vorstellung einer starken Sauerstoffhemmung vereinbar ist die Beobachtung, dass bei den Versuchen mit 5 mm NH_3 die Reaktionsgeschwindigkeit schon im sonst noch linearen Abschnitt abnimmt. Dieser Schluss ist jedoch nicht eindeutig, da die Abnahme der Geschwindigkeit auch auf einen bei kleinen NH_3 -Drucken beginnenden Einfluss des NH_3 -Druckes zurückgehen könnte.

1. Kinetik

Die erste Ordnung nach Stickoxydul ist von 30 - 350 mm N_2O für alle NH_3 -Drucke sehr gut erfüllt. Die Abhängigkeit ist deshalb nur für einen einzigen Wert von p_{NH_3} eingetragen (Abb. 24).



Dagegen ist die Reaktionsgeschwindigkeit von 15 - 250 mm NH_3 vom NH_3 -Druck praktisch unabhängig (Abb. 25).



Die gebildete H_2 -Menge bleibt nach dem Ergebnis der Gasanalysen im untersuchten NH_3 -Druckbereich stets unter 2% der gebildeten N_2 -Menge, so dass der bei 20 Pt/80Au berücksichtigte Einfluss des entstandenen H_2 hier vernachlässigt werden kann. Damit kann die 0. Ordnung nach dem NH_3 -Druck für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt an 95 Pt/5Au als gesichert gelten.

2. Temperaturkoeffizient (Abb. 26)

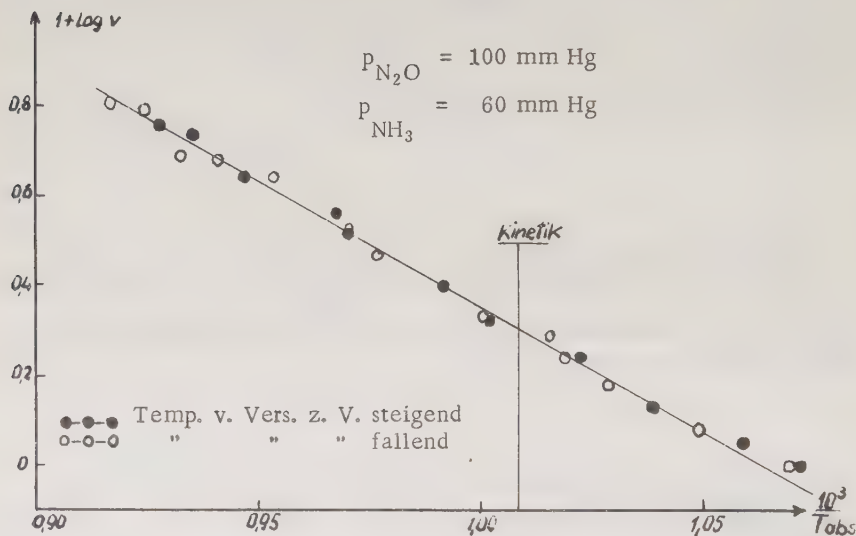


Abb. 26 Temperaturkoeffizient an 95 Pt/5Au

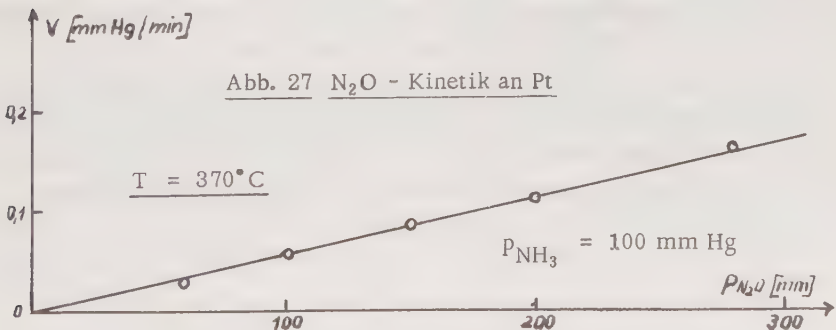
Die Arrhenius'sche Gleichung ist im ganzen Messbereich von 660 - 820°C sehr gut erfüllt. Wegen der gesicherten Reproduzierbarkeit konnten wir uns auf zwei Messreihen beschränken. Mit von Versuch zu Versuch steigender Temperatur ergab sich ebenso wie mit von Versuch zu Versuch fallender Temperatur gemessen ein Wert von 25.5 kcal/mol für Q_s .

g) Ergebnisse an Pt

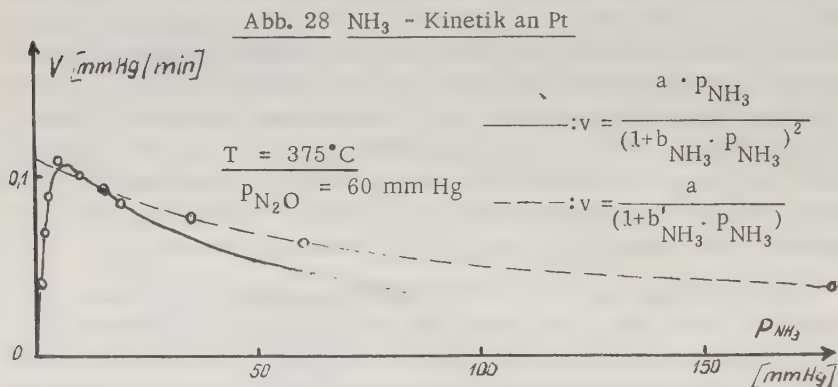
Es wurde schon erwähnt, dass bei Verwendung von reinem Pt als Katalysator die Tendenz der Reaktion, infolge von Überhitzung „durchzugehen“, am stärksten ausgeprägt war. Schon bei Geschwindigkeiten > 0.15 mm Hg/min war es uns nicht mehr möglich, einen stationären Zustand der Reaktion aufrecht zu erhalten. Selbst bei geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten genügte eine zufällige Temperaturschwankung häufig, um eine Überhitzung herbeizuführen. Der Messdraht erhitze sich dabei von der Messtemperatur ($\approx 400^\circ\text{C}$) bis zur hellen Gelbglut, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit so zunahm, dass schon nach 5 - 10 Sekunden Kondensation des H_2O erfolgte. Das bei hohen Temperaturen gebildete Reaktionsprodukt enthielt, ähnlich wie bei den goldhaltigen Kontakten, für grosse NH_3 -Drucke H_2 , für kleine NH_3 -Drucke O_2 .

Einige Male genügte die bei der Überhitzung erzeugte Temperatur, den Pt-Draht durchzuschmelzen. Wenn in diesem Augenblick der Heizstrom noch nicht ausgeschaltet war, zündete der beim Durchschmelzen erzeugte Funke das restliche Reaktionsgemisch, das dann unter heftiger Explosion verpuffte. Ähnliche Beobachtungen machten BAXTER und HICKEY (Lit. 14), die bei Funkenzündung von $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ -Gemischen kräftige Explosionen erzeugen konnten, deren Heftigkeit nach DIXON (Lit. 33) mit der Knallgasexplosion vergleichbar ist.

Es war entsprechend schwierig, einigermaßen verlässliche Resultate zu erhalten. Immerhin konnten wir die erste Ordnung nach N_2O in einigen Versuchen mit verschwindender Überhitzung nachweisen (Abb. 27).



Bei sehr tiefen Temperaturen gelang es uns auch, die NH_3 -Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen (Abb. 28).



In die Abb. 28 sind nur die Versuche ohne Überhitzungserscheinungen eingetragen. Die so gewonnene Kurve entspricht völlig der bei 80Pt/20Ir gefundenen NH_3 -Abhängigkeit. Darüber hinaus ergaben zwei Versuche mit 2 bzw. 5 mm Hg NH_3 -Anfangsdruck Aufschluss über den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit bei sehr kleinen NH_3 -Drucken. Danach ist die schon bei 80Pt/20Ir versuchsweise angesetzte Geschwindigkeitsgleichung auch bei sehr kleinen NH_3 -Drucken gut erfüllt, und die an 80Pt/20Ir für $p_{\text{NH}_3} = 6$ bzw. 10 mm Hg gefundenen stark erhöhten Geschwindigkeiten, die nicht durch die Gleichung dargestellt werden konnten, sind also zweifellos eine Folge der Überhitzung.

Am wenigsten erfolgreich waren die Messungen zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten. Wir konnten nur in einem Temperaturbereich von ca. 30°C stationäre Verhältnisse aufrecht erhalten. Dadurch war es nicht möglich, einen zuverlässigen Wert für Q_s zu erhalten. Vermutlich liegt Q_s jedoch zwischen 12 und 15 kcal/mol.

V. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

a) Allgemeine Bemerkungen

Das Ziel der kinetischen Analyse einer Reaktion ist, ein möglichst geschlossenes Bild vom Mechanismus der untersuchten Reaktion zu entwickeln. Nun ist der Schluss vom experimentell gefundenen Adsorptionsverhalten der Reaktionspartner auf den Reaktionsmechanismus nicht immer eindeutig; bei komplizierteren Reaktionen lassen sich oft mehrere Mechanismen mit der beobachteten Konzentrationskinetik vereinbaren. Ein angenommener Mechanismus kann also erst dann als streng bewiesen gelten, wenn sämtliche daraus ableitbaren Konsequenzen für die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl qualitativ (in der Form der Kinetik-Kurven) als auch quantitativ (in der Absolutberechnung) mit der Erfahrung übereinstimmen.

Dieses Ziel ist bisher nur in wenigen, verhältnismässig einfach gelagerten Fällen erreicht worden, denn im Rahmen einer einzelnen Arbeit ist es oft nicht möglich, alle Folgerungen aus einem detaillierten Mechanismus experimentell nachzuprüfen. Dazu kommt, dass die Absolutberechnung von heterogenen Reaktionsgeschwindigkeiten mit Erfolg erst für monomolekulare (Zerfalls-) Reaktionen und für einfache Stossmechanismen durchgeführt worden ist, während für die Stosszahl bei bimolekularen Oberflächenreaktionen zuverlässige Ansätze kaum möglich sind (Lit. 34). In den meisten Fällen muss man sich deshalb darauf beschränken, mögliche Mechanismen zu diskutieren.

In diesem Sinn sind die anschliessend zu besprechenden Mechanismen als Vorschläge dafür anzusehen, wie man das recht komplexe Erscheinungsbild mit verhältnismässig einfachen Annahmen deuten kann. Die Berechtigung unserer Annahmen zumindest hinsichtlich der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte ergibt sich, wie im folgenden gezeigt werden soll, in erster Linie daraus, dass an allen verwendeten Katalysatoren die beobachtete Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Partialdrucken der Reaktionspartner im gesamten Druckbereich befriedigend mit den Folgerungen aus den angenommenen Mechanismen übereinstimmt.

Darüber hinaus haben wir zur Begründung der einzelnen Annahmen die Aussagen benutzt, die das Elektronenübergangs-Modell über die Beeinflussung von Donator- und Acceptorreaktionen durch den Auffüllungszustand der Energiebänder liefert.

An dieser Stelle möchten wir betonen, dass unter „Elektronenübergang“ nicht ein völliger Übergang eines Elektrons vom Katalysator zum Substrat (oder umgekehrt) im Sinne einer Ionisierung zu verstehen ist. In den meisten Fällen wäre

ein solcher Vorgang wegen der dafür benötigten hohen Energie nicht mit den beobachteten Aktivierungsenergien vereinbar, wie HUANG und WYLLIE (Lit. 35) betonen.

Die Bindung Substrat-Katalysator ist vielmehr zum grossen Teil kovalent und dem „Elektronenübergang“ unseres Modells entspricht in Wirklichkeit eine Änderung der Ladungsverteilung beim Auf- oder Abbau einer solchen Bindung, und zwar in der Richtung, die der Elektronenübergang angibt.

Neben der elektronischen Struktur des Substrats bestimmt die Elektronenstruktur des Katalysators die Tendenz zur Ausbildung bestimmter Ladungsverteilungen, d.h. in der Terminologie des Modells, die Tendenz des Elektronenüberganges. Auf diesem Zusammenhang beruht die Brauchbarkeit des Modells, dessen erste Erfolge bei der Deutung von Beziehungen zwischen den elektronischen und katalytischen Eigenschaften von Festkörpern schon in der Einleitung angeführt sind.

In der vorliegenden Arbeit wird das Modell nur für qualitative Überlegungen herangezogen. Diese Beschränkung ist schon deshalb angebracht, weil die von uns gemessenen Temperaturkoeffizienten infolge der Kinetik der Reaktion nur scheinbare Aktivierungsenergien sind, die neben den wahren Aktivierungsenergien auch noch die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionskoeffizienten aller Reaktionspartner in je nach Kinetik verschiedenem Ausmass enthalten. Direkte Zusammenhänge sind aber nur zwischen Festkörpereigenschaften elektronischer Natur und der Aktivierungsenergie des adsorbierten Zustandes, d.h. der wahren Aktivierungsenergie, zu erwarten.

In Tabelle 2 sind noch einmal die wichtigsten Ergebnisse unserer Messungen an 80Pt/20Au, Pt, 95Pt/5Au und 20Pt/80Au zusammengefasst.

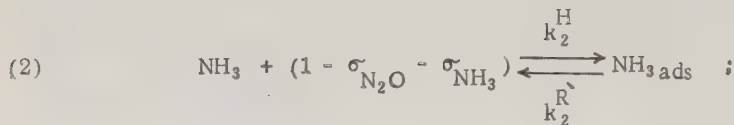
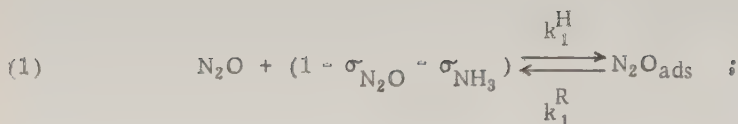
Wegen der beträchtlichen Unterschiede des Reaktionsbildes zwischen Pt und 80Pt/20Ir einerseits und den goldhaltigen Kontakten andererseits ist es nicht möglich, die Verhältnisse an allen Katalysatoren mit einem einzigen Mechanismus zu erklären. Dagegen erscheint es aussichtsreich, für Pt und 80Pt/20Ir zusammen und für 95Pt/5Au und 20Pt/80Au zusammen je einen gemeinsamen Mechanismus aufzustellen.

b) Mechanismus der Reaktion an Pt und 80Pt/20Ir

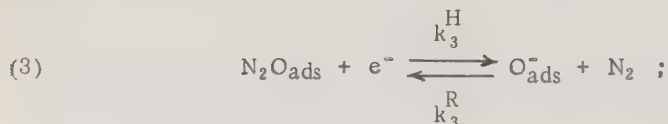
Aus dem beobachteten Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit ist zu schliessen, dass für das Zustandekommen einer Reaktion beide Partner adsorbiert sein müssen, wobei sie um gemeinsame Adsorptionsstellen konkurrieren.

Tabelle 2: Ergebnisse

Katalysator	80Pt/20Ir	Pt	95Pt/5Au	20Pt/80Au
Messtemp. ($v = 0.5$)	490°C	505 (extrap.)	790°C	945°C
Q_5	8.7	12 - 15	25.5	42
$\log k'_O$	1.85	2.9 - 3.8	4.9	6.8
Geschw. -Gleichung für $P_{NH_3} \lesssim$	$v = \frac{k' [N_2O] [NH_3]}{(1 + G [NH_3])^2}$	$v = \frac{k' [N_2O] [NH_3]}{(1 + G [NH_3])^2}$	Vergiftung ≤ 5 mm	Vergiftung ≤ 5 mm
	$< 70 - 150$ mm	< 20 mm	$v = k' [N_2O]$	$v = \frac{k' [N_2O] [NH_3]}{(1 + G [NH_3])}$
	$v = \frac{k' [N_2O]}{(1 + G [NH_3])}$ $> 70 - 150$ mm	$v = \frac{k' [N_2O]}{(1 + G [NH_3])}$ > 20 mm	> 15 mm	> 5 mm
Gasanalyse für $P_{NH_3} \lesssim$	H_2 : ---	H_2 : ---	H_2 : > 30 mm	H_2 : > 20 mm
	O_2 : ---	O_2 : ---	O_2 : < 30 mm	O_2 : < 20 mm
N_2O -Zerf. b. Temp. der Kinetik-Messung	nicht messbar	nicht messbar	messbar	messbar

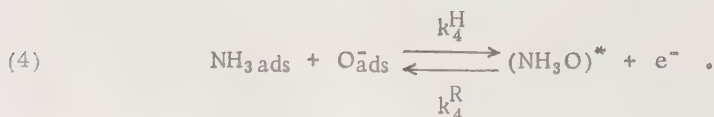


Nun erfolgt ein Zerfall des adsorbierten Stickoxydul nach

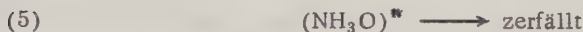


Die Reaktionsgleichung (3) ist als Acceptorschritt zu schreiben, da nach allen bisher vorliegenden Beobachtungen Schichten von chemisorbiertem Sauerstoff ein Dipolmoment besitzen, das auf eine negative Ladung des adsorbierten Sauerstoff hinweist. Die für den N_2O -Zerfall an Pt gefundene Hemmung der Reaktion durch den entstehenden Sauerstoff zeigt, dass der beim Zerfall des N_2O entstandene Sauerstoff vermutlich in atomarer Form adsorbiert ist (Lit. 36, 37). Dies ist in Gleichung (3) berücksichtigt.

Bei den relativ niedrigen Reaktionstemperaturen von 380 - 550°C an Pt und 80Pt/20Ir kann O_{ads}^- nur äusserst langsam desorbiert werden. So wird verständlich, dass bei den Temperaturen der messbaren Reaktion zwischen N_2O und NH_3 noch kein N_2O -Zerfall allein beobachtet werden kann. Sobald auch NH_3 am Kontakt zugegen ist, können die stark adsorbierten O-Atome beseitigt werden, da nun in NH_3_{ads} ein energiereicher Partner für eine bimolekulare Oberflächenreaktion zwischen O_{ads}^- und NH_3 zur Verfügung steht:



Dabei ist unter $(\text{NH}_3\text{O})^*$ nicht unbedingt Hydroxylamin zu verstehen, sondern ein aktiver Komplex, der bei der Wechselwirkung von O_{ads}^- und $\text{NH}_{3\text{ads}}$ zunächst entsteht. Dann folgen die Schritte



und weitere Folgereaktionen, die keine oder nur geringe Aktivierungsenergien benötigen und durch die schliesslich die beobachtete stöchiometrische Reaktion hergestellt wird.

Die experimentell für $p_{\text{NH}_3} > 70 - 150 \text{ mm Hg}$ gefundene Geschwindigkeitsgleichung

$$v = \frac{k' [\text{N}_2\text{O}]}{(1 + G [\text{NH}_3])}$$

deutet darauf hin, dass bei grösseren NH_3 -Drucken die Reaktion (3) als langsamster Schritt die Geschwindigkeit bestimmt. Zum gleichen Schluss führt das Elektronenübergangs-Modell: Die freien d-Niveaus von Pt und 80Pt/20Ir lassen erwarten, dass der Donatorschritt (4) rascher verläuft als der Acceptorschritt (3).

Nun wird aber $v_4 = k_4^H \cdot [\text{NH}_{3\text{ads}}] [\text{O}_{\text{ads}}^-]$ mit abnehmender Konzentration von $\text{NH}_{3\text{ads}}$ und damit (nach der Adsorptionisotherme) auch mit abnehmendem p_{NH_3} kleiner, bis schliesslich für $p_{\text{NH}_3} = 0$ auch $v_4 = 0$ wird. Wir haben also zu erwarten, dass unterhalb eines bestimmten NH_3 -Druckes die Reaktion (4) langsamer wird als Reaktion (3). Tatsächlich wurde bei kleinen NH_3 -Drucken ein Wechsel der Geschwindigkeitsgleichung zu

$$v = \frac{k' [\text{N}_2\text{O}][\text{NH}_3]}{(1 + G[\text{NH}_3])^2}$$

beobachtet.

Es ist befriedigend, dass sich dieser Wechsel im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mit abnehmendem NH_3 -Druck auch aus der formalen Ableitung der Kinetik aus dem angenommenen Mechanismus ergibt:

Aus den Reaktionsgleichungen (1) - (4) erhält man als Stationaritätsbedingungen für die Zwischenstoffe $\text{N}_2\text{O}_{\text{ads}}$, $\text{NH}_{3\text{ads}}$ und O_{ads}^- :

$$(A) \quad -d[N_2O_{ads}]/dt = 0 = -k_1^H \cdot [N_2O] \cdot (1 - \sigma_{N_2O} - \sigma_{NH_3}) + k_1^R \cdot [N_2O_{ads}] \\ + k_3^H \cdot [N_2O_{ads}] - k_3^R \cdot [O_{ads}^-][N_2] ;$$

$$(B) \quad -d[NH_3_{ads}]/dt = 0 = -k_2^H \cdot [NH_3] \cdot (1 - \sigma_{N_2O} - \sigma_{NH_3}) + k_2^R \cdot [NH_3_{ads}] \\ + k_4^H \cdot [NH_3_{ads}][O_{ads}^-] - k_4^R \cdot [ox. - Pr.] ;$$

$$(C) \quad -d[O_{ads}^-]/dt = 0 = -k_3^H \cdot [N_2O_{ads}] + k_3^R \cdot [O_{ads}^-][N_2] \\ + k_4^H \cdot [NH_3_{ads}][O_{ads}^-] - k_4^R \cdot [O.P.] .$$

Die weitere Rechnung zur Ermittlung der Unbekannten $[N_2O_{ads}]$, $[NH_3_{ads}]$ und $[O_{ads}^-]$ wird sehr vereinfacht durch die folgenden Überlegungen:

- 1) Die an (4) anschliessenden Folgereaktionen verlaufen rasch gegen die Schritte (1) - (4), so dass die Rückreaktion von (4) wegen der geringen Konzentration an Oxydationsprodukt (O.P.) gegen die Hin-Reaktion von (2) vernachlässigt werden kann.
- 2) Die Adsorption von N_2O ist schwach, d.h. $\sigma_{N_2O} \ll 1$; sie verläuft nach Messungen von DIXON und VANCE (Lit. 38) unterhalb $500^\circ C$ sehr rasch und reversibel. Wir können deshalb annehmen, dass sich immer ein von den Folgereaktionen unabhängiges Adsorptionsgleichgewicht für N_2O einstellt.

Die Stationaritätsbedingung (A) geht dadurch in die Gleichung der LANG-MUIRSchen Adsorptionsisotherme für N_2O über:

$$(A') \quad [N_2O_{ads}] = G_1 [N_2O] \cdot (1 - \sigma_{NH_3}) , \text{ wobei: } G_1 = k_1^H/k_1^R ;$$

3) Die Adsorption von NH_3 nach (2) soll zunächst ebenfalls als rasch gegen (3) und (4) angesehen werden. Mit den entsprechenden Vernachlässigungen erhält man aus (B) die Adsorptionsisotherme für NH_3 :

$$(B') \quad [\text{NH}_3 \text{ ads}] = G_2 [\text{NH}_3] (1 - \sigma_{\text{NH}_3}) ; \text{ mit } \sigma_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3 \text{ ads}]$$

$$\text{folgt daraus:} \quad (1 - \sigma_{\text{NH}_3}) = \frac{1}{(1 + G_2 [\text{NH}_3])}$$

Aus (A'), (B') und (C) erhalten wir für die letzte unbekannte Konzentration:

$$[\text{O}_{\text{ads}}^-] = \frac{k_3^{\text{H}} \cdot G_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}]}{\left\{ k_3^{\text{R}} [\text{N}_2] + \frac{k_4^{\text{H}} \cdot G_2 [\text{NH}_3]}{(1 + G_2 [\text{NH}_3])} \right\} (1 + G_2 [\text{NH}_3])}$$

Dieser Ausdruck ist in die Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$v = d[\text{O.P.}]/dt = k_4^{\text{H}} [\text{O}_{\text{ads}}^-] [\text{NH}_3 \text{ ads}]$$

einzusetzen, so dass

$$v = \frac{k_3^{\text{H}} \cdot G_1 \cdot G_2 [\text{N}_2\text{O}] [\text{NH}_3]}{\left\{ \frac{k_3^{\text{R}}}{k_4^{\text{H}}} \cdot [\text{N}_2] + \frac{G_2 [\text{NH}_3]}{(1 + G_2 [\text{NH}_3])} \right\} (1 + G_2 [\text{NH}_3])^2}$$

In dieser Formel sind tatsächlich die beiden beobachteten Formen der NH_3 - Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit als Grenzfälle enthalten. In Übereinstimmung mit den Messungen wird

$$v = \frac{k_4^{\text{H}} \cdot G_1 \cdot G_2 \cdot G_3 \cdot [\text{N}_2\text{O}] [\text{NH}_3]}{(1 + G_2 [\text{NH}_3])^2 \cdot [\text{N}_2]} \quad \text{für} \quad k_3^{\text{R}} \cdot [\text{N}_2] \gg \frac{k_4^{\text{H}} \cdot G_2 [\text{NH}_3]}{(1 + G_2 [\text{NH}_3])}$$

d.h. für kleine NH_3 -Drucke

$$\text{und} \quad v = \frac{k_3^H \cdot G_1 [\text{N}_2\text{O}]}{(1 + G_2 \cdot [\text{NH}_3])}$$

$$\text{für} \quad k_3^R [\text{N}_2] \ll \frac{k_4^H \cdot G_2 [\text{NH}_3]}{(1 + G_2 [\text{NH}_3])}$$

d.h. für grosse NH_3 -Drucke.

Interessanterweise gilt für die katalytische Reaktion zwischen Ammoniak und Stickoxyd eine ganz ähnliche Geschwindigkeitsgleichung. MICHAÏLOWA (Lit. 39) untersuchte diese Reaktion bei $500 - 530^\circ\text{C}$ an Platin und fand die folgende Geschwindigkeitsgleichung:

$$v = \frac{k' \cdot [\text{NO}] [\text{NH}_3]}{(b_{\text{NO}} \cdot [\text{NO}] + b_{\text{NH}_3} \cdot [\text{NH}_3])^2},$$

und zwar im gleichen NH_3 -Durchbereich, in dem wir für die Reaktion zwischen NH_3 und N_2O die Kinetik einer bimolekularen Oberflächenreaktion feststellten ($P_{\text{NH}_3} \approx 20 \text{ mm Hg}$).

Aus den Messungen des NO -Zerfalls an Platin (ZAWADSKI und BADZYNSKI, Lit. 40) geht hervor, dass sich NO beim Zerfall an Pt in allen Einzelheiten ebenso verhält wie N_2O . Die Ergebnisse von MICHAÏLOWA lassen sich demnach mit dem oben aufgestellten Mechanismus erklären. Ein kleiner Unterschied besteht lediglich im Adsorptionsverhalten von N_2O und NO : Wir fanden schwache Adsorption von N_2O , während NO offenbar mittelstark adsorbiert ist. Der radikalische Charakter von Stickoxyd (ungerade Elektronenzahl!) macht diesen Unterschied verständlich.

Die Ableitung der Geschwindigkeitsgleichung lässt sich noch allgemeiner durchführen, wenn für die NH_3 -Adsorption nach (2) eine mit den Reaktionen (3) und (4) vergleichbare Geschwindigkeit angesetzt wird. Es sind dann zwei in den beiden unbekannten Konzentrationen $[\text{O}_{\text{ads}}]$ und $[\text{NH}_3]_{\text{ads}}$ nicht mehr lineare Gleichungen aufzulösen. Wir können hier auf eine Diskussion der auf diese Weise berechenbaren unübersichtlichen Ausdrücke verzichten, denn die durchwegs gute Übereinstimmung der gemessenen NH_3 -Kinetik an Pt und $80\text{Pt}/20\text{Ir}$ mit der oben abgeleiteten allgemeinen Geschwindigkeitsgleichung zeigt uns, dass die Annahme einer raschen NH_3 -Adsorption berechtigt war (Abb. 29 und 30).

Abb. 29 NH_3 - Kinetik an Pt (siehe auch Abb. 28)

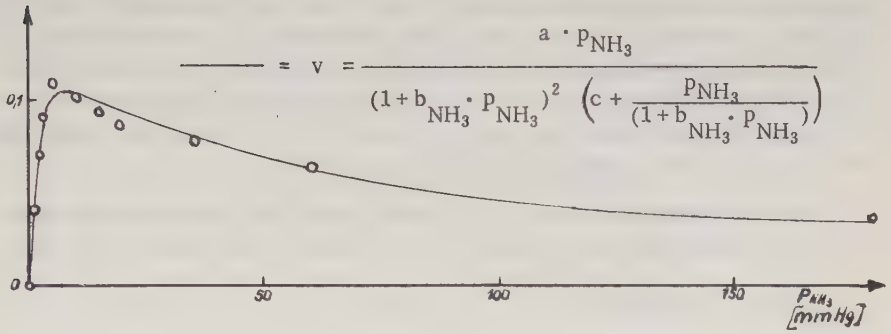
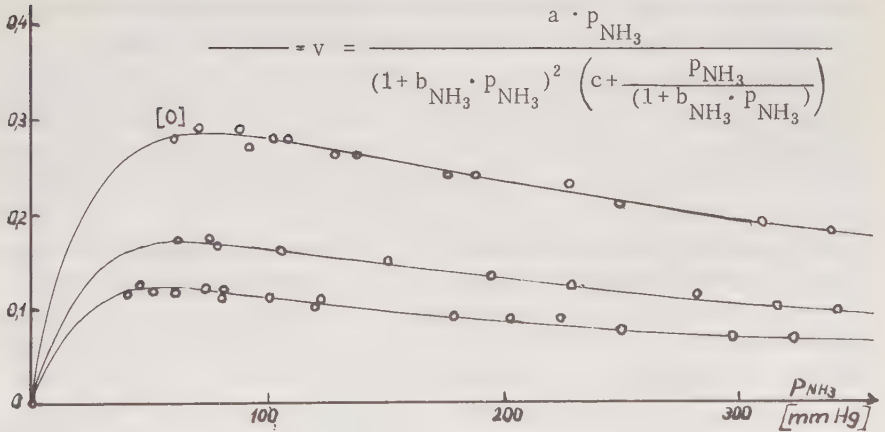


Abb. 30 NH_3 - Kinetik an 80 Pt/20 Ir (siehe auch Abb. 14)



Durch die gute Darstellbarkeit der gemessenen Geschwindigkeiten ist unser Mechanismus allerdings nicht voll bewiesen. Da die abgeleitete allgemeine Geschwindigkeitsgleichung drei Parameter (a , b_{NH_3} und c) enthält, war auf jeden Fall zu erwarten, dass sie die auf einer relativ glatten Kurve liegenden Messpunkte besser beschreiben würde als jeder ihrer beiden Grenzfälle (Abb. 14 und 28). Nun besitzen aber die verfügbaren Parameter eine physikalische Bedeutung und somit sind nicht alle Parameter-Werte sinnvoll. Die durch bestmögliche Anpassung der Kurven an die gemessenen Geschwindigkeiten sich zwangsläufig ergebenden Werte der Parameter sind also ein weiteres Kriterium für die Brauchbarkeit eines diskutierten Mechanismus.

Dieser Gesichtspunkt liess sich auf die Ergebnisse an 80Pt/20Ir anwenden; durch optimale Anpassung ergaben sich die folgenden Werte für b_{NH_3} :

$$4.7 \cdot 10^{-3} (566^\circ\text{C}); \quad 6.7 \cdot 10^{-3} (531^\circ\text{C}); \quad 7.9 \cdot 10^{-3} (515^\circ\text{C}).$$

Die aus diesen Werten nach $b_{\text{NH}_3} = (b_0)_{\text{NH}_3} \cdot e^{\lambda/RT}$ berechneten Werte von

$$\lambda_{\text{NH}_3} \approx 14 \text{ kcal/mol}; \quad (b_0)_{\text{NH}_3} \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^{-1} \text{ Hg}$$

sind als Stütze für den vorgeschlagenen Mechanismus anzusehen, da die üblichen Werte für λ und b_0 von der gleichen Grössenordnung sind (Lit. 41).

An dieser Stelle sei noch kurz auf die nur an Pt und 80Pt/20Ir beobachteten Überhitzungserscheinungen eingegangen. Obwohl wir diesen Effekt nicht genauer untersucht haben — es kam uns ja auf die Messung von stationären Oberflächenreaktionen an — liegen doch einige Beobachtungen vor, die auf eine Homogenreaktion als Ursache der Überhitzung schliessen lassen:

Wenn eine Überhitzung einzutreten drohte, mussten wir die Heizleistung herabsetzen, um die ursprüngliche Temperatur wieder einzuregulieren. Das bedeutet, dass während der Überhitzung zusätzliche Reaktionswärme frei wird. Folgende Beobachtung legt den Schluss nahe, dass diese Wärme tatsächlich im Gasraum frei wird und damit aus einer homogenen Reaktion stammt:

Wenn kurz vor oder während der Überhitzung der Messdraht durch Klopfen an das Reaktionsgefäss in Schwingungen versetzt wurde, war mit dem Nullinstrument der Brücke stets eine Abnahme der Drahttemperatur nachzuweisen. Offenbar war der Katalysator in diesem Zustand von einer durch eine Homogenreaktion hoch erhitzten Gashülle umgeben; wenn der Messdraht (teilweise) aus der „Hülle“ ausschwingt, so wird ihm durch die Homogenreaktion weniger Wärme zugeführt und seine Temperatur nimmt ab. Verliefe ein Versuch ohne Überhitzungstendenz, so konnte dieser Effekt nicht festgestellt werden.

Die homogene Gasreaktion beruht vermutlich auf Raumketten, die vom Katalysator ausgehen; für diese Annahme sprechen zwei experimentelle Tatsachen:

- 1) Die Reaktion lief gelegentlich explosionsartig ab.
- 2) Wurde der Katalysator im Vakuum ausgeheizt, so war danach die Tendenz zur Überhitzung so gross, dass überhaupt keine stationäre Reaktion möglich war. Wurde der Messdraht dagegen vor der Reaktion in Luft getempert, so verliefen die folgenden Versuche noch bei relativ hohen Reaktionsgeschwindigkeiten stationär.

Dieser Befund lässt sich damit erklären, dass beim Tempern in Luft kettenstartende Stellen des Kontaktes beseitigt oder durch stark adsorbierten Sauerstoff vergiftet werden.

Im Zusammenhang damit, dass wir diese Überhitzungserscheinungen an den goldhaltigen Katalysatoren nicht beobachten konnten, ist interessant, dass auch bei anderen heterogenen Gasreaktionen der Kettencharakter an Pt-Kontakten besonders ausgeprägt ist; die Knallgasreaktion ist ein Beispiel dafür (Lit. 42).

c) Mechanismus der Reaktion an 95Pt/5Au und 20Pt/80Au

Die experimentell gefundene Kinetik der Reaktion an goldhaltigen Katalysatoren entspricht einem ELEY-RIDEAL-Mechanismus. Darin und im Auftreten von O_2 bzw. H_2 im Reaktionsprodukt liegt der Hauptunterschied gegenüber den Ergebnissen an Pt und 80Pt/20Ir. Die während der Reaktion gebildete Menge von O_2 bzw. H_2 überstieg in keinem Falle 10% des entstandenen Stickstoffs. Es erscheint daher zweckmässig, die Reaktionen des aufzustellenden Mechanismus einzuteilen in

- 1) eine Hauptreaktion, die allein (95Pt/5Au) oder überwiegend (20Pt/80Au) für die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich ist, und in
- 2) die Nebenreaktionen, aus denen der gebildete O_2 bzw. H_2 stammt.

Für die Hauptreaktion lassen sich zwei Mechanismen denken, die, wie sich zeigen lässt, beide die beobachtete Kinetik hervorrufen können:

Vorschlag 1)

Die Hauptreaktion von 1) verläuft nach einem Mechanismus, der dem bei Pt und Pt/Ir angenommenen sehr ähnlich ist. Der einzige Unterschied besteht darin, dass jetzt als Reaktionsort der bimolekularen Oberflächenreaktion die Grenzlinien der Adsorptionsbereiche von schwach adsorbiertem N_2O und mittelstark adsorbiertem NH_3 anzunehmen sind, um im Einklang mit der beobachteten NH_3 -Kinetik zu bleiben.

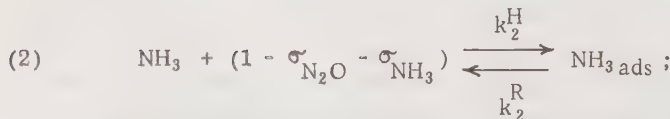
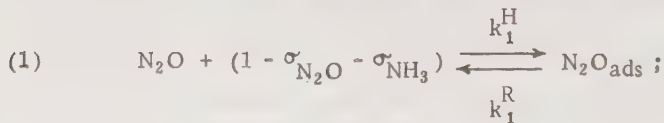
Es ist bemerkenswert, dass die Reaktion zwischen N_2O und H_2 ein ganz ähnliches Verhalten zeigt: Während an Pt die Kinetik einer bimolekularen Oberflächenreaktion mit gemeinsamen Adsorptionsstellen gefunden wird, wobei N_2O schwach und H_2 sehr stark adsorbiert ist (Lit. 43), kann die Kinetik der gleichen Reaktion an Gold nur mit der Existenz getrennter Adsorptionsbereiche erklärt werden (Lit. 44).

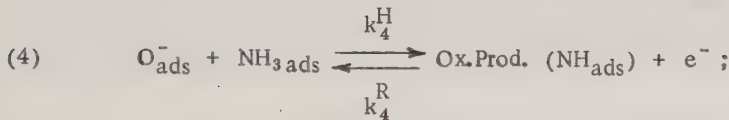
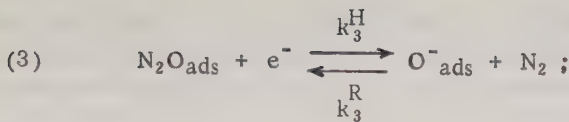
In unserem Fall hat aber der oben vorgeschlagene Mechanismus eine bedenkliche Konsequenz: Um die Kurven der abgeleiteten NH_3 -Kinetik den Messungen anzupassen, muss ein b_{NH_3} von $0.1 - 0.15 \text{ mm}^{-1} \text{ Hg}$ gewählt werden. Danach wäre die Adsorption von NH_3 an 20Pt/80Au bei 900°C viel stärker als an Pt und 80Pt/20Ir bei $400 - 500^\circ\text{C}$ ($b_{NH_3} = 0.005 - 0.02 \text{ mm}^{-1} \text{ Hg}$).

Mit einer Abwandlung von Vorschlag 1) lässt sich diese Schwierigkeit vermeiden:

Vorschlag 2)

Hier wird eine schwache NH_3 -Adsorption angenommen. Für die Konzentration des adsorbierten NH_3 gilt dann $[NH_{3\text{ads}}] = G_2 [NH_3]$. Es lässt sich also aus der Kinetik allein nicht mehr entnehmen, ob NH_3 im adsorbierten Zustand oder durch Stoss aus dem Gasraum mit O_{ads}^- reagiert. Auch über den Reaktionsort brauchen wir keine nähere Aussage mehr zu machen, da bei schwacher Adsorption beider Gase die adsorbierten Mengen in jedem Falle von einander unabhängig sind. Um die formale Analogie zur Ableitung der Geschwindigkeitsgleichung bei Pt und Pt/Ir zu wahren, ist die folgende Rechnung für die bimolekulare Oberflächenreaktion durchgeführt. Die Gleichung für den Stossmechanismus erhält man daraus, indem überall $G_2 [NH_3]$ durch $[NH_3]$ ersetzt wird. Das Reaktionsschema der Hauptreaktion hat folgende Gestalt:





(5) rasche Folgereaktionen, ausgehend von den primären Oxydationsprodukten des NH_3 .

Wie bei Pt und Pt/Ir sei wieder angenommen, dass die Adsorptionsgleichgewichte von N_2O und NH_3 immer eingestellt sind. Daraus folgt, zusammen mit $\sigma_{\text{N}_2\text{O}}$, $\sigma_{\text{NH}_3} \ll 1$,

$$(A) \quad [\text{N}_2\text{O}_{\text{ads}}] = G_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}] \quad \text{und}$$

$$(B) \quad [\text{NH}_3_{\text{ads}}] = G_2 \cdot [\text{NH}_3]$$

Die Stationaritätsbedingung für den Zwischenstoff O^-_{ads} ist:

$$(C) \quad -d[\text{O}^-_{\text{ads}}]/dt = -k_3^{\text{H}} [\text{N}_2\text{O}_{\text{ads}}] + k_3^{\text{R}} [\text{O}^-_{\text{ads}}] [\text{N}_2] \\ + k_4^{\text{H}} [\text{O}^-_{\text{ads}}] [\text{NH}_3_{\text{ads}}] - k_4^{\text{R}} [\text{O.P.}] = 0 .$$

Die Rückreaktion von (4) kann wieder vernachlässigt werden, da die folgenden Reaktionen sehr rasch ablaufen. Aus dieser Annahme und aus (A), (B) und (C) folgt:

$$[\text{O}^-_{\text{ads}}] = \frac{k_3^{\text{H}} \cdot G_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}]}{k_3^{\text{R}} [\text{N}_2] + k_4^{\text{H}} \cdot G_2 [\text{NH}_3]} , \quad \text{und mit}$$

$$v \hat{=} d[\text{O.P.}]/dt = k_4^{\text{H}} [\text{O}^-_{\text{ads}}] [\text{NH}_3_{\text{ads}}] \quad \text{wird}$$

$$v = \frac{k_3^{\text{H}} \cdot G_1 \cdot G_2 [\text{N}_2\text{O}] [\text{NH}_3] \cdot k_4^{\text{H}}}{k_3^{\text{R}} [\text{N}_2] + k_4^{\text{H}} \cdot G_2 \cdot [\text{NH}_3]} .$$

Aus Suszeptibilitätsmessungen an Pt/Au-Legierungen (Lit. 23) geht hervor, dass die „d-Lücke“ des Pt bei 95Pt/5Au erst zu etwa 30% aufgefüllt ist. Wir haben also zu erwarten, dass der Donatorschritt (4) an 95Pt/5Au schneller verläuft als der Acceptorschritt (3), dass also

$$G_2 \cdot k_4^H [\text{NH}_3 \text{ ads}] [\text{O}_{\text{ads}}^-] \gg k_3^R [\text{N}_2] [\text{O}_{\text{ads}}^-], \text{ d.h. } G_2 \cdot k_4^H [\text{NH}_3 \text{ ads}] \gg k_3^R [\text{N}_2],$$

so dass

$$v_{95\text{Pt}/5\text{Au}} = k_3^H \cdot G_1 [\text{N}_2\text{O}].$$

Die bei den Messungen an 95Pt/5Au für $p_{\text{NH}_3} > 15 \text{ mm Hg}$ gefundene Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom NH_3 -Druck ist also die Folge eines primären N_2O -Zerfalls, der als langsamster Schritt die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt. Mit dieser Anschauung stimmen auch die Werte der Temperaturkoeffizienten überein: Für die Reaktion zwischen N_2O und NH_3 wurden 25.5 kcal/mol gemessen, für den N_2O -Zerfall fanden wir 33 kcal/mol. Die Differenz von 7.5 kcal/mol lässt sich mit der Sauerstoffhemmung des N_2O -Zerfalls erklären. In Gegenwart von NH_3 fällt diese Hemmung weg, weil die stark adsorbierten O-Atome sofort durch Reaktion (4) beseitigt werden.

An 20Pt/80Au verlaufen (3) und (4) wegen der weitgehenden Auffüllung des d-Bandes von Pt durch das zulegierte Gold mit vergleichbarer Geschwindigkeit, so dass

$$v_{20\text{Pt}/80\text{Au}} = \frac{k_3^H \cdot G_1 \cdot G_2 [\text{N}_2\text{O}] [\text{NH}_3]}{\frac{k_3^R}{k_4^H} [\text{N}_2] + G_2 [\text{NH}_3]}.$$

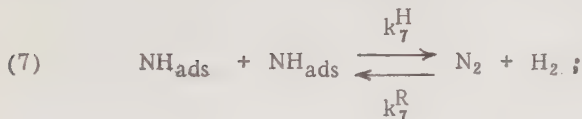
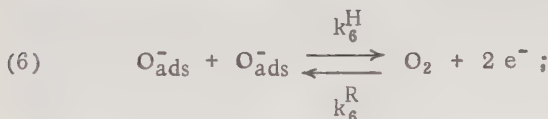
Die experimentell gefundene schwache NH_3 -Abhängigkeit lässt sich also auch ohne die wenig wahrscheinliche Annahme einer starken NH_3 -Adsorption erklären. Der hohe Wert des Temperaturkoeffizienten ($Q_s = 42 \text{ kcal/mol}$) kommt dadurch zustande, dass jetzt der (an einer goldreichen Legierung energetisch ungünstige) Donatorschritt (4) die Geschwindigkeit der Reaktion mitbestimmt.

Bei kleinen NH_3 -Drucken wird an den goldhaltigen Legierungen, ebenso wie an Pt und 80Pt/20Ir, Reaktion (4) langsamer als Reaktion (3). Auch bei 95Pt/5Au muss dann die allgemeine Form der Geschwindigkeitsgleichung angesetzt werden, um die zwischen 30 und 5 mm Hg Ammoniak beobachtete Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit beschreiben zu können.

Im Bereich $0 < p_{\text{NH}_3} \leq 5 \text{ mm Hg}$ war es wegen der schon mehrfach erwähnten Vergiftungserscheinungen nicht möglich, die für 95Pt/5Au und 20Pt/80Au abgeleitete Geschwindigkeitsgleichung experimentell nachzuprüfen. Dies ist aber unerheblich, denn bei so geringen NH_3 -Drucken ist die für die Ableitung eingeführte Aufteilung der Gesamtreaktion in Haupt- und Nebenreaktionen nicht mehr zulässig. Hier verläuft nämlich die Sauerstoffdesorption bereits mit erheblicher Geschwindigkeit.

Die Anwesenheit von O_2 im Gasraum kompliziert das Reaktionsbild erheblich, denn zu den bisherigen Reaktionen kommt noch eine NH_3 -Oxydation mit ihrem unübersichtlichen und noch nicht völlig geklärten Reaktionsschema (z.B. Lit. 45) hinzu. Eine der Folgen dieser NH_3 -Oxydation ist die Bildung von HNO_3 , die mit NH_3 zusammen in einem bestimmten Temperaturbereich (siehe Seite 34) das beobachtete NH_4NO_3 liefert.

Um die Ergebnisse der Gasanalysen deuten zu können, nehmen wir die folgenden Reaktionen an:



wobei (8) natürlich keine „Elementarreaktion“ sein soll. Die Reaktionen (6) und (7) und infolgedessen auch (8) finden an Pt und 80Pt/20Ir wegen der relativ niedrigen Reaktionstemperaturen ($370 - 550^\circ \text{C}$) nicht merklich statt. Bei den um $300 - 400^\circ$ höheren Temperaturen an den goldhaltigen Katalysatoren haben (6) und (7) bereits messbare Geschwindigkeiten. (Wegen der für den Ablauf von (6) und (7) notwendigen Desorption von O_2 bzw. H_2 haben die beiden Nebenreaktionen sicher positive Temperaturkoeffizienten!)

Nachdem wir in den Gasanalysen die Menge des an 95Pt/5Au und an 20Pt/80Au gebildeten Wasserstoffs in Abhängigkeit vom NH_3 -Druck bestimmt haben, wäre es wünschenswert, aus unserem Mechanismus eine Gleichung für die Bildungsgeschwindigkeit des H_2 abzuleiten, deren NH_3 -Abhängigkeit sich

dann an der Erfahrung prüfen liesse. Zu diesem Zweck hätten wir $[\text{NH}_{\text{ads}}]$ als weitere unbekannte Konzentration einzuführen. Aus zwei Gründen ist dies hier nicht durchgeführt:

- 1) Um $[\text{NH}_{\text{ads}}]$ aus den Stationaritätsbedingungen berechnen zu können, müssten experimentell nicht prüfbare Annahmen über die Natur der Folgereaktionen gemacht werden.
- 2) Selbst wenn man solche Annahmen machen will, erscheint es doch aussichtslos, aus dem sich ergebenden unübersichtlichen Ausdruck für $[\text{NH}_{\text{ads}}]$ eine einfache NH_3 -Abhängigkeit zu erhalten, ohne dass ausgesprochene ad hoc-Vernachlässigungen eingeführt werden.

Die Annahme von (7) als Ursache der H_2 -Produktion lässt sich aber auch ohne exakte Rechnung folgendermassen begründen:

- 1) Der Wasserstoff stammt nicht aus einem von den Reaktionen (1) - (4) unabhängigen NH_3 -Zerfall, wie in eigenen Versuchen festgestellt wurde. Ein messbarer NH_3 -Zerfall müsste sich ausserdem in einer (in den Versuchen nicht gefundenen) Abweichung von der ersten Ordnung nach N_2O äussern.
- 2) In den raschen Folgereaktionen (5) kommt NH_3 mit grosser Wahrscheinlichkeit nicht vor, weil diese Reaktionen keine oder nur geringe Aktivierungsenergien besitzen dürfen.
- 3) Nur ein geringer Teil des in Reaktion (4) gebildeten NH_{ads} reagiert nach Reaktion (7) weiter.

Nun ist

$$d[\text{NH}_{\text{ads}}]/dt = 0 = V_{\text{NH}_{\text{ads}}\text{-Bildung}} - V_{\text{NH}_{\text{ads}}\text{-Abreaktion}}$$

wobei (S.55)

$$V_{\text{NH}_{\text{ads}}\text{-Bildung}} = k_4^{\text{H}} [\text{O}_{\text{ads}}^-][\text{NH}_3]_{\text{ads}} = \frac{A [\text{NH}_3]}{(1 + B [\text{NH}_3])}$$

und nach 3)

$$V_{\text{NH}_{\text{ads}}\text{-Abreaktion}} \approx k_5^{\text{H}} [\text{NH}_{\text{ads}}][\text{K}] ;$$

dabei hängt $[\text{K}]$ nach 2) nicht vom NH_3 -Druck ab. Somit ergibt sich für die NH_3 -Abhängigkeit von $[\text{NH}_{\text{ads}}]$:

$$[\text{NH}_{\text{ads}}] \approx \frac{A' \cdot [\text{NH}_3]}{(1 + B [\text{NH}_3])}$$

und für die Bildungsgeschwindigkeit von H_2 nach Reaktion (7):

$$d[H_2]/dt = \text{const.} \cdot [NH_{ads}]^2 \approx \text{const.} \cdot \left\{ \frac{[NH_3]}{(1 + B[NH_3])} \right\}^2 ;$$

Ein Teil des gebildeten H_2 wird durch die Reaktion (8) verbraucht. Es sei angenommen, dass für $p_{NH_3} > 30$ mm Hg die durch (8) beseitigte H_2 -Menge nicht vom NH_3 -Druck abhängt. Dann ergibt sich für die zur Analyse gelangende H_2 -Menge in diesem Druckbereich:

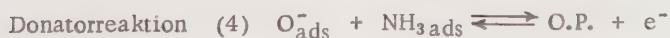
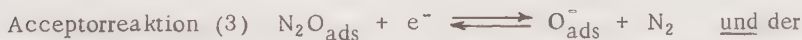
$$p_{H_2} = \text{const.} \cdot \left\{ \frac{[NH_3]}{(1 + B[NH_3])} \right\}^2 - \text{const.}$$

Die NH_3 -Abhängigkeit der in den Gasanalysen bestimmten H_2 -Mengen ist von dieser Form. Wie nach der vereinfachenden Ableitung zu erwarten war, stimmen die aus den Gasanalysen ermittelten Werte von B zwar nicht völlig mit den kinetisch gefundenen B-Werten überein, jedoch ergibt auch die Gasanalyse den grossen Unterschied zwischen $B_{95Pt/5Au}$ und $B_{20Pt/80Au}$, der schon in der Kinetik gefunden worden war.

d) Abschliessende Bemerkungen

In den beiden letzten Abschnitten haben wir gezeigt, wie die Messergebnisse zur Aufstellung je eines Reaktionsmechanismus für goldhaltige und goldfreie Katalysatoren führten. Dabei spielten Überlegungen bezüglich der Beeinflussung von Donator- und Acceptorreaktionen durch den Besetzungszustand des d-Bandes eine wichtige Rolle.

Aus den Mechanismen haben wir dann mit der allgemeinen reaktionskinetischen Methode Geschwindigkeitsgleichungen abgeleitet, die die experimentell gefundene Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten vom Ammoniak- und Stickoxyduldruck im ganzen Messbereich befriedigend wiedergeben. Dieser Erfolg unserer Mechanismen bei der Deutung der kinetischen Ergebnisse beruht wesentlich auf der Annahme, dass in die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion die Geschwindigkeiten der



eingehen, weil die beiden Schritte u.U. mit vergleichbarer Geschwindigkeit verlaufen können.

Bei der Ableitung der Geschwindigkeitsgleichungen kommt dies in der Berücksichtigung der Rückreaktion von (3) zum Ausdruck. Im Nenner der abgeleiteten Ausdrücke tritt infolgedessen ein Summand auf, der den Stickstoffdruck enthält (S. 49 und 55). Bei den Versuchen mit N_2 -Zusatz konnten wir die zu erwartende Stickstoffhemmung nicht finden, weil alle Zusatzversuche wegen der besseren Reproduzierbarkeit bei grossen NH_3 -Drucken und kleinen N_2O -Drucken vorgenommen worden waren.

Es besteht nun eine interessante Möglichkeit, das Auftreten der geforderten Rückreaktion direkt nachzuweisen; nach den Bemerkungen von S. 43 beschränken wir uns hier auf den Hinweis:

Einem Ausgangsgemisch von grossem p_{N_2O} und kleinem p_{NH_3} wird markierter Stickstoff (N_2^{15} !) zugesetzt. Lässt sich dann im Endprodukt der Reaktion (vor allem an 80Pt/20Ir und 20Pt/80Au) neben dem normalen $N_2^{14}O$ auch $N_2^{15}O$ massenspektroskopisch nachweisen, so wäre ein direkter Beweis für die Richtigkeit unserer Vorstellungen geliefert.

VL ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktion zwischen Ammoniak und Distickstoffoxyd (Stickoxydul) an 80Pt/20Ir, Pt und an Pt/Au-Legierungen untersucht. Zweck der Untersuchungen war, den Einfluss der elektronischen Struktur von Festkörpern auf ihre katalytischen Eigenschaften am Beispiel einer komplexeren Reaktion zu studieren; für alle verwendeten Katalysatoren wurde deshalb die Konzentrationskinetik und der Temperaturkoeffizient bestimmt. Die wichtigsten Ergebnisse sind:

- 1) Die Reaktion ist an allen Katalysatoren von der ersten Ordnung nach Stickoxydul.
- 2) An 80Pt/20Ir und an Pt durchläuft die Reaktionsgeschwindigkeit bei kleinen NH_3 -Drucken ein Maximum in Abhängigkeit vom NH_3 -Druck; hier liegt ein LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus vor. Bei grösseren NH_3 -Drucken weist die Geschwindigkeitsgleichung auf einen geschwindigkeitsbestimmenden N_2O -Zerfall hin.

- 3) Vom System Pt/Au wurden wegen der Mischungslücke nur Au und die Grenzkonzentrationen 95Pt/5Au und 20Pt/80Au untersucht. An Au war die Reaktionsgeschwindigkeit für eine kinetische Analyse zu gering. Im Bereich $p_{\text{NH}_3} > 30$ mm Hg ist die Reaktionsgeschwindigkeit an 95Pt/5Au vom NH_3 -Druck unabhängig, an 20 Pt/80Au steigt sie mit p_{NH_3} leicht an.

Für $p_{\text{NH}_3} < 30$ mm Hg nimmt die Geschwindigkeit an beiden Legierungen mit abnehmendem NH_3 -Druck zuerst reproduzierbar, unterhalb 5 mm Hg unter Aktivitätsverlust unreproduzierbar ab.

- 4) Durch Gasanalysen wurde nachgewiesen, dass an den goldhaltigen Katalysatoren neben N_2 und H_2O auch H_2 ($p_{\text{NH}_3} > 30$ mm Hg) oder O_2 ($p_{\text{NH}_3} < 30$ mm Hg) als Reaktionsprodukte entstehen. Als Ursache der Aktivitätsverluste bei kleinen NH_3 -Drucken ist demnach chemisorbierter Sauerstoff bzw. ein stark adsorbiertes Produkt der NH_3 -Oxydation anzusehen.

Diese Ergebnisse führten zur Aufstellung je eines Reaktionsmechanismus für goldfreie und für goldhaltige Katalysatoren. Beiden Mechanismen gemeinsam ist ein primärer N_2O -Zerfall in einer Acceptorreaktion, gefolgt von einer Donatorreaktion, in der die stark adsorbierten O-Atome mit NH_3 abreagieren. Die Mechanismen unterscheiden sich hauptsächlich im Adsorptionsverhalten des NH_3 . Den gemessenen scheinbaren Aktivierungsenergien kommt infolgedessen bei dem Vergleich der katalytischen Eigenschaften der verwendeten Legierungen keine unmittelbare Bedeutung zu.

Aus den Mechanismen wurden Geschwindigkeitsgleichungen abgeleitet, wobei berücksichtigt ist, dass ein d-Band mit freien Niveaus einen Donatorschritt, ein weitgehend aufgefülltes d-Band dagegen einen Acceptorschritt energetisch begünstigt.

Durch die abgeleiteten Geschwindigkeitsgleichungen wird die experimentell gefundene Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Drucken der Reaktionspartner im ganzen Messbereich befriedigend wiedergegeben.

Auch bei komplexeren katalytischen Reaktionen lässt sich also der Einfluss der elektronischen Struktur der Katalysatoren mit dem Elektronenaustausch-Modell verstehen. Als Mass für diesen Einfluss muss hier aber die Veränderung des Reaktionsmechanismus angesehen werden, weil die Aktivierungsenergie wegen ihres zusammengesetzten Charakters keine eindeutigen Schlüsse zulässt.

VII. LITERATURVERZEICHNIS

- | | |
|--|---|
| (Lit. 1) I. LANGMUIR | J. Amer. chem. Soc. <u>38</u> (1916), 2221. |
| 2) C. N. HINSHELWOOD | Kinetics of Chemical Change,
Oxford 1933, S. 314 - 336. |
| 3) G.-M. SCHWAB | Katalyse v. Standp. d. chem. Kinetik,
Berlin 1931, S. 138. |
| 4) I. LANGMUIR | J. Amer. chem. Soc. <u>40</u> (1918), 1361. |
| 5) F. PANETH u.
Z. VORWERK | Z. physik. Chem. <u>101</u> (1922), 445, 480. |
| 6) G.-M. SCHWAB | Trans. Faraday Soc. <u>42</u> (1946), 689. |
| 7) G.-M. SCHWAB | Z. Elektrochem. <u>53</u> (1949), 274. |
| 8) A. COUPER u. D.D.ELEY | Discuss. Faraday Soc. <u>8</u> (1950), 172. |
| 9) D. A. DOWDEN u.
P. W. REYNOLDS | Discuss. Faraday Soc. <u>8</u> (1950), 184. |
| 10) K. HAUFFE, R. GLANG
u. H. J. ENGELL | Z. physik. Chem. <u>201</u> (1952), 223. |
| 11) G.-M. SCHWAB u.
J. BLOCK | Z. physik. Chem. N. F. <u>1</u> (1954), 42. |
| 12) L. GMELIN | Handbuch der anorg. Chemie,
Band Stickstoff, S. 594. |
| 13) G. BISCHOF | Schweiggers J. <u>43</u> (1825), 257. |
| 14) G. P. BAXTER u.
C. H. HICKEY | Amer. chem. J. <u>33</u> (1905), 301. |
| 15) L. ANDRUSSOW | Z. ang. Chem. <u>39</u> (1926), 329. |
| 16) G.-M. SCHWAB u.
G. DRIKOS | Z. Elektrochem. <u>50</u> (1944), 97. |
| 17) H. NOLLER | Dissertation München 1954. |
| 18) G.-M. SCHWAB u.
K. NAICKER | Z. Elektrochem. <u>42</u> (1936), 670. |
| 19) W. GEIBEL | Z. anorg. Chem. <u>70</u> (1911), 246. |
| 20) M. TEMKIN u.
E. A. MICHAILOWA | Acta physicochim. URSS <u>2</u> (1935), 9;
Chem. Zentralblatt 1935 II, 3054. |
| 21) L. M. DENNIS u.
M. L. NICHOLS | Gas Analysis, New York 1929, S. 64. |
| 22) A. T. GRIGORJEV | Z. anorg. Chem. <u>178</u> (1929), 97. |
| 23) C. H. JOHANSSON u.
J. O. LINDE | Ann. Phys. Folge 5, <u>5</u> (1930), 762. |
| 24) W. STENZEL u.
J. WEERTS | Festschrift 50 Jahre Platinschmelze
G. Siebert Hanau (1931), S. 300. |

- (Lit. 25) C. G. WICTORIN Ann. Phys. Folge 5, 33 (1938), 509.
- 26) C. H. JOHANSSON u.
O. HAGSTEN Ann. Phys. Folge 5, 28 (1937), 520.
- 27) G. GRUBE, A. SCHNEIDER Festschrift 100 Jahre Heraeus
u. U. ESCH Hanau (1951), S. 20.
- 28) J. R. PARTINGTON Nature 117 (1926), 756.
- 29) K. RUTHARDT u.
A. SCHOTT Festschrift 100 Jahre Heraeus
Hanau (1951), S. 158.
- 30) G.-M. SCHWAB Katalyse v. Standp. d. chem. Kinetik, S.159.
- 31) S. GLASSTONE,
K. J. LAIDLER, H. EYRING The Theory of Rate Processes,
New York 1941, S. 380.
- 32) LANDOLT-BÖRNSTEIN Physikalisch-chemische Tabellen,
Zahlenwerte und Funktionen,
Band I, Teil 4, S. 97.
- 33) H. B. DIXON Phil. Trans. A 184 (1894), 139.
- 34) G.-M. SCHWAB,
H. NOLLER u. J. BLOCK Handbuch der Katalyse V, S. 198.
(Im Erscheinen)
- 35) K. HUANG u. G. WYLLIE Discuss. Faraday Soc. 8 (1950), 24.
- 36) G.-M. SCHWAB u.
B. EBERLE Z. physik. Chem. B 19 (1932), 102.
- 37) E. W. R. STEACIE u.
J. W. Mc CUBBIN J. chem. Physics 2 (1934), 585.
- 38) J. K. DIXON u. J.E.VANCE J. Amer. chem. Soc. 57 (1935), 820.
- 39) E. A. MICHAILOWA J. physic. Chem. URSS 13 (1939), 572;
Chem. Zentralblatt 1940 II, 858.
- 40) J. ZAWADSKI u.
T. BADZYNSKI Roczniki Chem. 11 (1931), 158;
Chem. Zentralblatt 1931 I, 3210.
- 41) G.-M. SCHWAB u.
G. DRIKOS Z. physik. Chem. B 52 (1942), 234.
- 42) G.-M. SCHWAB,
H. NOLLER u. J. BLOCK Handbuch der Katalyse V, S. 306.
(im Erscheinen)
- 43) C. N. HINSHELWOOD Proc. Roy. Soc. A 106 (1924), 292.
- 44) W. K. HUTCHINSON u.
C. N. HINSHELWOOD J. chem. Soc. (London), 1926, 1556.
- 45) R. WENDLANDT Z. Elektrochem. 53 (1949), 307.

Lebenslauf

Ich, Fritz Rudolf Kalhammer, wurde als Sohn des praktischen Arztes Dr. Fritz Kalhammer und seiner Ehefrau Gerda, geb. Laux, am 13. Februar 1930 in Bihlerdorf Bayern geboren. 1935 übersiedelten meine Eltern nach Sonthofen Allgäu; dort besuchte ich von 1936 bis 1940 die Volksschule. Von 1940 bis 1945 und von 1946 bis zur Erteilung der Reife im Juli 1948 war ich Schüler der Oberrealschule in Oberstdorf im Allgäu. Im Sommersemester 1949 begann ich mit dem Studium der Physik an der Universität München. Im Sommer 1952 bestand ich die Diplom-Vorprüfung für Physik und im Februar 1954 wurde ich Mitglied des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität München. Unter der Anleitung von Prof. Dr. G.-M. Schwab war ich seitdem mit der Anfertigung meiner Diplomarbeit und der vorliegenden Dissertation beschäftigt.

